

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-187753

(P2001-187753A)

(43)公開日 平成13年7月10日(2001.7.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 7 C 27/00	3 2 0	C 0 7 C 27/00	3 2 0 4 H 0 0 6
C 0 7 B 61/00		C 0 7 B 61/00	C
C 0 7 C 29/152		C 0 7 C 29/152	
29/76		29/76	
31/04		31/04	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 26 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-375173

(22)出願日 平成11年12月28日(1999.12.28)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 出 健志

神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株式会社東芝浜川崎工場内

(72)発明者 山下 慶次郎

神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株式会社東芝浜川崎工場内

(74)代理人 100081961

弁理士 木内 光春

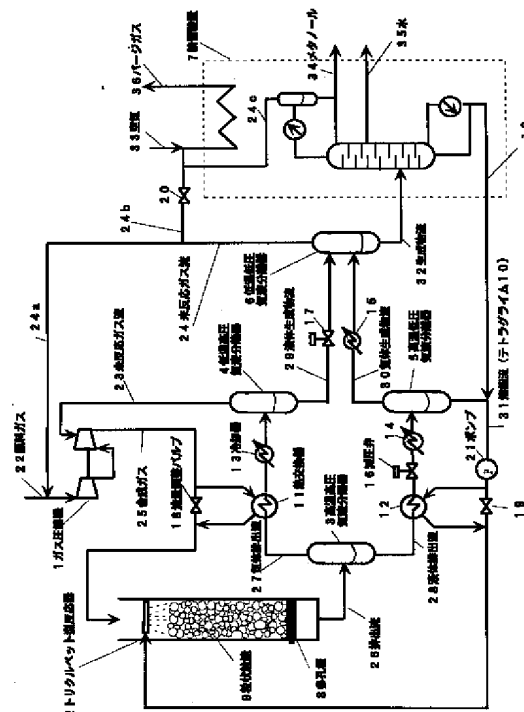
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含酸素炭化水素合成プラント

(57)【要約】

【課題】 反応熱除去が容易で原料ガスの拡散性に優れ、高いパーパス収率と空時収量が達成できるとともに、触媒の劣化を効果的に抑制でき、含酸素炭化水素を溶媒から効率良く分離可能な含酸素炭化水素合成プラントを提供する。

【解決手段】 ガス圧縮機1、トリクルベット型反応器2、高温高压気液分離器3、低温高压気液分離器4、高温低压気液分離器5、低温低压気液分離器6、精留装置7を有し、これらの各機器を接続する配管に、熱交換器11、12、冷却器13～15、減圧弁16、17、流量調整バルブ18～20、ポンプ21を設ける。トリクルベット型反応器2の下部出口に多孔板8を設け、その上方に粒状触媒9を収容する。多孔板8に、粒状触媒9の粒径よりも小さい多数の孔を設ける。反応溶媒としては、テトラグライム10を用い、その供給部分を、シャワー構造とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化炭素と水素とを原料として含酸素炭化水素を合成する含酸素炭化水素合成プラントにおいて、

触媒が充填された内部において、酸化炭素及び水素を含有する原料ガスから生成した含酸素炭化水素を、溶媒に溶解して排出流として排出する反応器と、

前記排出流を、前記反応器に近い温度及び圧力で、生成物及び未反応ガスが溶解した溶媒に富む液体排出流と、生成物の蒸気及び未反応ガスに富む気体排出流とに気液分離する第1の分離部と、

前記液体排出流を減圧し、溶媒から生成物と未反応ガスとを脱気させ、生成物の蒸気及び未反応ガスに富む気体生成物流と、前記溶媒からなる溶媒流とに気液分離する第2の分離部と、

前記気体排出流を、未反応ガス流と、生成物を含む液体生成物流とに気液分離する第3の分離部と、

前記気体生成物流と前記液体生成物流とを、未反応ガス流、生成物流とに分離する第4の分離部と、

前記溶媒流を前記反応器に循環させるポンプと、を有することを特徴とする含酸素炭化水素合成プラント。

【請求項2】 酸化炭素と水素とを原料として含酸素炭化水素を合成する含酸素炭化水素合成プラントにおいて、

触媒を充填された内部において、酸化炭素及び水素を含有する原料ガスから生成した含酸素炭化水素を溶媒に溶解し、生成物及び未反応ガスが溶解した溶媒に富む液体排出流と、溶媒と生成物の蒸気及び未反応ガスに富む気体排出流とが排出される反応器と、

前記気体排出流と前記液体排出流とを、未反応ガス流、生成物流及び溶媒流に分離する分離部と、

前記溶媒流を前記反応器に循環させるポンプと、を有することを特徴とする含酸素炭化水素合成プラント。

【請求項3】 酸化炭素と水素とを原料として含酸素炭化水素を合成する含酸素炭化水素合成プラントにおいて、

触媒を充填された内部において、酸化炭素及び水素を含有する原料ガスから生成した含酸素炭化水素を溶媒に溶解し、生成物及び未反応ガスが溶解した溶媒に富む液体排出流として排出する反応器と、

前記液体排出流を、未反応ガス流、生成物流及び溶媒流とに分離する分離部と、

前記溶媒流を前記反応器に循環させるポンプと、を有することを特徴とする含酸素炭化水素合成プラント。

【請求項4】 前記分離部は、前記液体排出流を減圧し、溶媒から生成物と未反応ガスとを脱気させ、生成物の蒸気及び未反応ガスに富む気体生成物流と、前記溶媒からなる溶媒流とに気液分離する分離部を有することを特徴する請求項2又は請求項3記載の含酸素炭化水素合成プラント。

【請求項5】 前記反応器は、トリクルベット型反応器であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の含酸素炭化水素合成プラント。

【請求項6】 前記反応器における前記溶媒の供給部が、前記触媒が充填された部分の途中であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の含酸素炭化水素合成プラント。

【請求項7】 前記反応器は、前記触媒が充填された触媒充填部と、溶媒循環部とを備え、

前記触媒充填部と前記溶媒循環部とは、反応により生成した生成物の蒸気と未反応ガスとからなる反応ガスが移動可能な多孔質壁によって仕切られていることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の含酸素炭化水素合成プラント。

【請求項8】 前記多孔質壁における平均孔径分布が、前記触媒充填部側より前記溶媒循環部側が小さくなるように傾斜化されていることを特徴とする請求項7記載の含酸素炭化水素合成プラント。

【請求項9】 前記触媒充填部より前記溶媒循環部の圧力が小さいことを特徴とする請求項7又は請求項8記載の含酸素炭化水素合成プラント。

【請求項10】 前記反応器に、前記分離装置で分離した溶媒流を冷却液として循環させる冷却器が設けられていることを特徴とする請求項7～9のいずれか1項に記載の含酸素炭化水素合成プラント。

【請求項11】 未反応ガス流の一部または全量を燃料として利用可能に設けられ、プラント内の構成機器の熱源を供給する燃焼部を有することを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の含酸素炭化水素合成プラント。

【請求項12】 前記溶媒は、炭素数 n が8以上、水素数 m が n 以上 $2n+2$ 以下、酸素数 l が1以上 $n/2$ 以下の範囲とした化学式 $C_nH_mO_l$ で表される含酸素炭化水素から選択された材料を含むことを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の含酸素炭化水素合成プラント。

【請求項13】 前記溶媒は、ノナン、デカン、ドデカンを含む炭素数8～14の飽和炭化水素及び不飽和炭化水素、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルを含む炭素数 n が8以上の化学式 $C_nH_{2n+2}O_{n/2}$ 若しくは $C_nH_{2n}O_{n/2}$ で表されるエーテル及び多価アルコール、炭素数 n が8以上の化学式 $C_nH_{2n}O_{n/2}$ 、 $C_nH_{2n-2}O_{n/2}$ 、 $C_nH_nO_{n/2}$ のいずれか一つの化学式で表される環状エーテル、ケトン及びアルデヒドの少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載の含酸素炭化水素合成プラント。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メタノール、ジメ

チルエーテル等の含酸素炭化水素を接触水素化方法により合成する含酸素炭化水素合成プラントに関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、含酸素炭化水素の一種であるメタノールの工業的な合成方法としては、一酸化炭素または二酸化炭素と水素とを原料とし、所定の反応条件下で触媒反応させる接触水素化方法が知られている。含酸素炭化水素の一種であるジメチルエーテルの合成の場合、メタノール合成触媒と脱水触媒を併用し、上記のメタノール合成反応とメタノールの脱水縮合反応を組合わせる方法が一般的である。ここで、これらの合成方法は、触媒反応プロセスの相違から、原料を気相で反応させる気相合成法と、原料を液相で反応させる液相合成法とに分けられる。

【0003】〔気相合成法〕まず、気相合成法の一例を、図7に示す。すなわち、ガス圧縮機1および熱交換器11、203を介して、原料ガス及び未反応ガスから成る合成ガス25が、反応器201における外部容器204の下部空間206に供給される。すると、合成ガス25は、触媒充填部207における各二重管208の内管208a内を上昇して上部空間205に到達した後、上部空間205から各二重管208の内管208aと外管208bとの間の環状流路を通過して下降し、この通過中に粒状触媒9に接触しメタノール合成反応が生じる。

【0004】生成したメタノール34、水35、および未反応ガス24は、各二重管208の外管208bの下端部で集められ、排出ガスとして外部に排出される。合成反応によって発生した反応熱は、各二重管208の外管208bと外部容器204との空間209を流れる冷却水によって除去される。反応器201から排出された生成ガスと未反応ガス流24からなる排出流26は、熱交換器11を介して分離器202に供給される。分離器202においては、メタノール34及び水35が取り出された後に残る未反応ガス流24を、その一部をバージガス36として外部に排出した後、原料ガス22の供給流路に戻す。

【0005】反応器201における具体的な合成方法としては、一酸化炭素と水素を原料ガスとするものに、亜鉛-クロム系触媒を用いて反応させる高压合成法と、銅-亜鉛系触媒を用いて反応させる低压合成法とがある。また、二酸化炭素と水素とを原料ガスとするものに、銅-亜鉛系触媒を用いて反応させる方法がある（特開平6-178938号公報及び特開平5-168936号公報等参照）。

【0006】〔液相合成法〕次に、液相合成法の一例を図8に示す。すなわち、反応器221の外部容器222内に、合成ガス供給部68を介して原料ガス及び未反応ガスから成る合成ガス25が供給されると、粉末触媒が分散した触媒懸濁液62内を通過し、この通過中にメタ

ノール合成反応が生じる。生成したメタノール34、水35および未反応ガス流24などは、触媒懸濁液62を通過した後、排出流26として反応器221の外部容器222の上方から外部に排出される。

【0007】反応器221には、触媒懸濁液62が循環する外部循環路223が設けられている。外部循環路223上には、冷却器224、サージタンク225及びポンプ226が設けられている。メタノール合成反応によって発生した反応熱は、外部循環路223上の冷却器224で触媒懸濁液62を冷却する事によって除去される。

【0008】なお、反応器221における具体的な合成反応としては、米国のエアプロダクツアンドケミカルズ（Air Products and Chemicals）社により、 $H_2/CO/CO_2$ を原料ガスとするメタノール合成方法が提案されている（特公平6-60112号公報及び特開平5-97732号公報等参照）。また、三井東圧化学（株）では、一酸化炭素を含まない H_2/CO_2 を原料ガスとするメタノール合成法を提案している（特開平3-151337号公報、特開平3-258737号公報及び特許第2764114号公報等参照）。

【0009】そして、日本鋼管（株）により、粉末メタノール合成触媒と粉末脱水触媒を分散させた触媒懸濁液62を用い、 $H_2/CO/CO_2$ を原料ガスとしてジメチルエーテルを合成する方法が提案されている（特開平10-180083号公報及び特開平9-286754号公報等参照）。

【0010】〔改良型液相合成法〕反応によって生成するメタノールと親和性の高い溶媒を用いて収率の向上をねらった液相メタノール合成法に関する研究も行われている。これは、生成したメタノールを同時に溶媒中に溶解させることで平衡を崩し、平衡値以上のパーパス収率を得ようとするものである（“Continuous Operation of the Berty Reactor for the Solvent Methanol Process” in Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30, 1413-1418）。

【0011】また、二酸化炭素を原料としたメタノール合成法では、反応により目的成分であるメタノールが生成すると同時に等モルの水が生成するが、液相プロセスにおいては、この水の存在が、触媒上で熱力学的平衡の妨げになる。そこで、反応温度（200～250℃）程度でも熱分解が起こらない極性の高いジエチレングリコールジエチルエーテル等の親水性のエーテルを用いることによって、高いパーパスメタノール収率を得る研究が行われている（特許第2713684号公報等参照）。

【0012】一方、工業技術院らは、メタノール水溶液とほとんど溶解し合わないドデカン等を反応溶媒として

用い、反応容器から反応溶媒とメタノール水溶液を液体で取り出す液相合成法を提案している。 (“Effective Liquid-Phase Methanol Synthesis Utilizing Liquid-Liquid Separation” in Energy Convers. Mgmt Vol. 36, No. 6-9, pp. 581-584, 1995, 特開平9-227423号, 特公平7-47554及び特開平7-53421号公報等参照)。

【0013】また、米国のブルックヘブン(Brookhaven)国立研究所により、天然ガスの部分酸化法により得られる合成ガスを原料とし、揮発性の液体触媒を用いる低温液相反応によりメタノールを合成する方法が開発されている。

【0014】さらに、気相合成法の優れた点を組み込んだ液相合成法として、トリクルベット型反応器を用いたメタノールの合成方法がある。トリクルベット型反応器では、固定床触媒上に溶媒として鉱物油を滴らせながら原料ガスを供給する。溶媒が触媒上を滴り落ちる間に触媒を冷却して反応熱を除去し、かつ触媒上へ的高级炭化水素などの堆積を抑制する。反応は原料ガスが触媒に直接接触しているため通常の気相合成法と同様の反応が起こる (“Low H₂/CO Ratio Synthesis Gas Conversion to Methanol in a Trickle Bed Reactor” in Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 32, pp. 2602-2607, 1993, “Methanol Synthesis in a Trickle-Bed Reactor” in AIChE Journal, Vol. 36, No. 7, pp. 1054-1060, July, 1990等参照)。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記のような従来の含酸素炭化水素合成プラントには、以下のような問題点があった。

【0016】〔気相合成法〕気相合成法においては、含酸素炭化水素合成の合成反応は発熱を伴うとともにモル数が減少する平衡反応であり、化学平衡上低温高压であるほど有利な反応であるので、反応を有利に進めるためには、反応熱の除去を十分に行わなければならない。

【0017】しかし、気相合成法では、反応器201内の触媒層での熱伝達率が低いために熱拡散効果が小さく、反応熱の除去を効率良く行うことができない。このため、原料ガスの急激な温度上昇を防止しようとするパーパス収率が低く抑えられてしまう。

【0018】また、少しでも熱拡散効果を高めるために、図7に示すように、反応器を熱交換型にすると、反応器の構造が複雑で、大型化が難しく、コストが増大し

てしまう。さらに、気相合成法では、触媒の表面に付着した高級炭化水素や炭素等が脱離しにくく、このため触媒の被毒により触媒が劣化しやすいという問題がある。

【0019】〔液相合成法〕図8に示したような、液相合成法を用いた含酸素炭化水素の合成方法においては、触媒懸濁液62を介して反応熱を容易に除去できるが、原料ガスの液体への溶解度および液体中での拡散係数が小さいので反応が拡散律速となり、原料ガスが触媒懸濁液62内に分散した粉末触媒の表面まで到達しにくく、その結果反応速度が小さくなり、空時収量が低下してしまうという問題がある。

【0020】〔改良型液相合成法〕含酸素炭化水素と親和性の高い溶媒を使用することによってパーパス収率を向上させることをねらった液相合成法の場合には、液相合成プロセスを連続的に運転するために、溶媒を逐次反応器から取り出し、溶媒に溶解した含酸素炭化水素を分離する必要がある。しかし、含酸素炭化水素を効率良く溶媒から分離する方法については提案されておらず、このため、収率を大きく向上させるプロセスを構築するには至っていない。

【0021】また、工業技術院提案の液相合成法では、反応温度(250℃程度)で生成したメタノール、水が液相となる条件下でメタノールの合成を行う必要があるため、反応圧力(原料ガス分圧+メタノール蒸気圧+水蒸気圧の和)は非常に高く、15MPa程度となる。このため、原料ガスの圧縮動力は大きく、合成効率が低下する。また、反応容器から取り出した溶媒とメタノール水溶液を分離する方法として、温度を下げて溶媒とメタノール水溶液とに液液分離する方法を採用しているため、分離された溶媒を再利用する際、反応温度まで加熱しなければならず効率が良くない。

【0022】さらに、上述の2つの改良型の液相合成法では、通常の液相合成法と同様、原料ガスの液体への溶解度および液体中での拡散係数が小さいので、原料ガスが触媒懸濁液内に分散した粉末触媒の表面まで到達しにくく、その結果反応速度が小さくなり、空時収量が低下してしまう抑えられてしまうという問題がある。

【0023】また、ブルックヘブン国立研究所の開発による低温液相法は、反応プロセスにおける反応温度が120℃と極めて低いので、化学平衡上高いパーパス収率が得られ、未反応ガスの再循環が不要となる可能性がある。しかし、微量の二酸化炭素または水等によって触媒が失活するため、これらを原料ガスから完全に除去する前処理工程が必要となり、原料精製コストがかさむという問題がある。

【0024】また、気相合成法の利点を組み込んだ液相合成法では、原理的に気相合成の平衡収率以上の収率は得られない。そして、通常の液相合成法より反応速度が速いとはいえ、触媒表面の鉱物油による濡れにより反応面積が低下する分は、気相合成法より反応速度が遅く、

10

20

30

40

50

空時収量が低下してしまうという問題がある。

【0025】本発明は、以上のような従来技術の問題点を解決するために提案されたものであり、その目的は、反応熱除去が容易で原料ガスの拡散性に優れ、高いパーパス収率と空時収量が達成できるとともに、触媒の劣化を効果的に抑制でき、含酸素炭化水素を溶媒から効率良く分離可能な含酸素炭化水素合成プラントを提供することにある。

【0026】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明は、酸化炭素と水素とを原料として含酸素炭化水素を合成する含酸素炭化水素合成プラントにおいて、以下のような技術的特徴を有する。

【0027】請求項1記載の発明の特徴は以下の通りである。すなわち、触媒が充填された内部において、酸化炭素及び水素を含有する原料ガスから生成した含酸素炭化水素を、溶媒に溶解して排出流として排出する反応器を有している。また、前記排出流を、前記反応器に近い温度及び圧力で、生成物及び未反応ガスが溶解した溶媒に富む液体排出流と、生成物の蒸気及び未反応ガスに富む気体排出流とに気液分離する第1の分離部、前記液体排出流を減圧し、溶媒から生成物と未反応ガスとを脱気させ、生成物の蒸気及び未反応ガスに富む気体生成物流と、前記溶媒からなる溶媒流とに気液分離する第2の分離部、前記気体排出流を、未反応ガス流と、生成物を含む液体生成物流とに気液分離する第3の分離部、前記気体生成物流と前記液体生成物流とを、未反応ガス流、生成物流及び溶媒流とに分離する第4の分離部を有している。さらに、前記溶媒流を前記反応器に循環させるポンプを有している。

【0028】以上のような請求項1記載の発明では、反応によって生成した含酸素炭化水素に対して、溶媒による抽出作用が働くため、触媒表面で生成した含酸素炭化水素は、触媒表面からすばやく脱離して溶媒に溶解する。この結果、触媒表面の含酸素炭化水素濃度が低下して平衡が崩れ、含酸素炭化水素合成反応が進行する。すなわち、熱力学的制限が緩和され、含酸素炭化水素合成反応のパーパス収率は、気相反応における平衡値を大きく超えることが可能になる。

【0029】また、反応条件下において、生成した含酸素炭化水素を溶解する溶媒には、一般的に反応条件下で液体の高沸点有機溶媒が使われ、このような溶媒は、気体に比べて高い熱伝導率と熱容量を有し、熱拡散効果が大きく、また高級炭化水素や炭素も溶解する。このため、反応器において触媒上を溶媒が流れる際に、反応熱を効率良く除去でき、また触媒表面に付着した高級炭化水素や炭素などが脱離しやすくなるので、触媒の劣化を抑制することができる。

【0030】また、反応器から排出される排出流中の含酸素炭化水素は、溶媒に溶解しているのものと、未反応

ガスに富む気相中で蒸気となっているものがある。溶解している含酸素炭化水素と、その蒸気とは、平衡になっており、すなわち、反応器において反応温度、圧力で気相と溶媒相との間で平衡になっている。このため、反応器から排出された排出流から、第1の分離部によって分離した液体排出流を、第2の分離部において減圧するだけで、上記の平衡が崩れ、溶媒に溶解していた含酸素炭化水素は脱気されるので、容易に溶媒と含酸素炭化水素との気液分離ができる。

【0031】さらに、上記の分離は比較的高い温度で行われるので、溶媒流に対して最小限の再予熱を行うだけで、ポンプによって反応器に戻すことができる。さらに、気体生成物流からは溶媒の大半が除去されているので、第4の分離部においては、生成物流と未反応ガス流に分離するだけ済む。すなわち、量が多く熱容量が大きい溶媒を精留しなくて済むためプラントのエネルギー効率を向上することができる。

【0032】請求項2記載の発明の特徴は以下の通りである。すなわち、触媒を充填された内部において、酸化炭素及び水素を含有する原料ガスから生成した含酸素炭化水素を溶媒に溶解し、生成物及び未反応ガスが溶解した溶媒に富む液体排出流と、溶媒と生成物の蒸気及び未反応ガスに富む気体排出流とが排出される反応器を有する。また、前記気体排出流と前記液体排出流とを、未反応ガス流、生成物流及び溶媒流に分離する分離部と、前記溶媒流を前記反応器に循環させるポンプとを有する。

【0033】以上のような請求項2記載の発明では、あらかじめ液体排出流と気体排出流とに分かれて反応器から排出される。すなわち、反応器内で、エネルギーを消費することなく、液体排出流と気体排出流とに気液分離され、このため、それぞれの排出流に適した方法で、未反応ガス流、溶媒流、生成物流に分離することができ。すなわち、分離効率を向上させることが可能となる。また、分離部に、気体生成物流と液体生成物流とに分離する分離器が不要なので、分離部の小型化が可能となる。

【0034】請求項3記載の発明の特徴は以下の通りである。酸化炭素及び水素を含有する原料ガスから生成した含酸素炭化水素を溶媒に溶解し、生成物及び未反応ガスが溶解した溶媒に富む液体排出流として排出する反応器とを有する。また、前記液体排出流を、未反応ガス流、生成物流及び溶媒流とに分離する分離部と、前記溶媒流を前記反応器に循環させるポンプとを有する。

【0035】以上のような請求項3記載の発明では、未反応ガスを主成分とした気体排気流が、反応器より排出されない。このため、気体排気流から生成物流や未反応ガス流に分離する装置や、未反応ガスをリサイクルするシステムおよび動力が不要となる。すなわち、含酸素炭化水素合成プラントの小型化、高効率化が可能になる。また、反応器より排出される未反応ガスは、排出される

10

20

30

40

50

溶媒に溶解している分のみ、すなわち、反応器においてその運転温度、圧力で平衡になっている分のみが溶解しており非常に少ない。この結果、プラントのパーパス収率が限りなく100%に近づく。

【0036】請求項4記載の発明は、請求項2又は請求項3記載の含酸素炭化水素合成プラントにおいて、前記分離部は、前記液体排出流を減圧し、溶媒から生成物と未反応ガスとを脱気させ、生成物の蒸気及び未反応ガスに富む気体生成物流と、前記溶媒からなる溶媒流とに気液分離する分離部を有することを特徴する。

【0037】以上のような請求項4記載の発明では、反応器において、溶媒に溶解している含酸素炭化水素とその蒸気とは平衡になっており、すなわち、反応温度、圧力で気相と溶媒相との間で平衡になっている。この含酸素炭化水素が溶解した溶媒が液体排出流として反応器から排出されるので、分離部において、この液体排出流を減圧するだけで、上記の平衡が崩れ、溶媒に溶解していた含酸素炭化水素は脱気され、容易に溶媒と含酸素炭化水素とを気液分離ができる。

【0038】この結果、上記の分離は比較的高い温度で行われるので、溶媒流に対して最小限の再予熱を行うだけで、ポンプによって反応器に戻すことができる。さらに、生成物を得るためには、溶媒の大半が除去された気体生成物流から、生成物流と未反応ガス流に分離するだけ済む。すなわち、量が多く熱容量が大きい溶媒を精留しなくて済むため、プラントのエネルギー効率を向上することができる。

【0039】請求項5記載の発明は、請求項1～4のいずれか1項に記載の含酸素炭化水素合成プラントにおいて、前記反応器は、トリクルベット型反応器であることを特徴とする。

【0040】以上のような請求項5記載の発明では、トリクルベット型反応器内では、溶媒が触媒上を滴り落ちる。この結果、触媒上を溶媒が滴り落ちる周辺部では、原料ガスが直接触媒と接するため、気相反応と同様の速い反応速度が得られる。この結果、原料ガスの供給速度を上げても、高いパーパス収率が得られる。すなわち、含酸素炭化水素の空時収量が向上し、反応器をコンパクトにすることができる。

【0041】請求項6記載の発明は、請求項1～5のいずれか1項に記載の含酸素炭化水素合成プラントにおいて、前記反応器における前記溶媒の供給部が、前記触媒が充填された部分の途中であることを特徴とする。

【0042】以上のような請求項6記載の発明では、反応器は、原料ガスのみが触媒と接触して、含酸素炭化水素合成反応が生じる部分と、この反応ガスと溶媒が触媒上で接触する部分で構成される。このような反応器では、まず溶媒で濡れていない触媒上で原料ガスを気相反応させるので、速い反応速度で原料ガスを反応させることができる。

【0043】また、この部分で含酸素炭化水素濃度を高くした反応ガスが溶媒と接触するため、溶媒と反応ガスの含酸素炭化水素の濃度差が大きい。このため、効率良く含酸素炭化水素が溶媒へ溶解し、更に含酸素炭化水素合成反応が進行する。これらの結果、原料ガス流量を大きくしても、容易に気相合成と同様の平衡収率まで達することができ、かつ、それ以上に反応を進めることができる。すなわち、パーパス収率を上げられ、かつパーパス生産量を上げることができる。

【0044】請求項7記載の発明は、請求項1～4のいずれか1項に記載の含酸素炭化水素合成プラントにおいて、前記反応器は、前記触媒が充填された触媒充填部と、溶媒循環部とを備え、前記触媒充填部と前記溶媒循環部とは、反応により生成した生成物の蒸気と未反応ガスとからなる反応ガスが移動可能な多孔質壁によって仕切られていることを特徴とする。

【0045】以上のような請求項7記載の発明では、触媒充填部では、触媒が溶媒で濡れないため、反応速度が速い気相反応が起こり容易に平衡に達する。一方、多孔質壁の内部において、反応ガスと溶媒とが接しているため、触媒充填部において生成した含酸素炭化水素は、多孔質壁内を抜けて、容易に溶媒に溶解する。これらの結果、原料ガスの供給速度を上げても高いパーパス収率が得られる。すなわち、含酸素炭化水素の空時収量が向上し、反応器をコンパクトにすることができる。

【0046】請求項8記載の発明は、請求項7記載の含酸素炭化水素合成プラントにおいて、前記多孔質壁における平均孔径分布が、前記触媒充填部側より前記溶媒循環部側が小さくなるように傾斜化されていることを特徴とする。

【0047】以上のような請求項8記載の発明では、溶媒と多孔質壁内部の細孔内壁との間に生じる表面張力は、孔径の小さい側が大きい側より大きくなる。すなわち、多孔質壁内の平均孔径分布を触媒充填部側より溶媒循環部側が小さくなるように傾斜化させると、溶媒と反応ガスの界面の位置が溶媒循環部に近くなる。

【0048】なお、反応ガスと溶媒との界面において溶媒に溶解した含酸素炭化水素は、溶媒中を、常に新しい溶媒が供給されるために含酸素炭化水素濃度が低い溶媒循環部に拡散する。しかし、一般的に溶媒中の含酸素炭化水素の移動速度は、反応ガス中のそれに比べて遅い。このため、反応ガスと溶媒との界面から、溶媒循環部までの距離が短い方が、この界面付近の含酸素炭化水素濃度が低下し、含酸素炭化水素が溶媒へ溶解する速度が速くなる。すなわち、原料ガスの供給速度を上げても高いパーパス収率が得られ、含酸素炭化水素の空時収量が向上し、反応器をコンパクトにすることができる。

【0049】請求項9記載の発明は、請求項7又は請求項8記載の含酸素炭化水素合成プラントにおいて、前記触媒充填部より前記溶媒循環部の圧力が小さいことを特

10

20

30

40

50

徴とする。

【0050】以上のような請求項9記載の発明では、触媒充填部と溶媒循環部とで圧力差をつけることによって、容易に溶媒が触媒充填部側に流出しないようにできる。このため、上記の細孔径を大きくできる。この結果、原料ガスの供給速度を上げても高いパーパス収率が得られる。すなわち、含酸素炭化水素の空時収量が向上し、反応器をコンパクトにすることができる。

【0051】請求項10記載の発明は、請求項7～9のいずれか1項に記載の含酸素炭化水素合成プラントにおいて、前記反応器に、前記分離装置で分離した溶媒流を冷却液として循環させる冷却器が設けられていることを特徴とする。

【0052】以上のような請求項10記載の発明では、反応器を大型化して溶媒だけでは、反応熱を除去しきれなくなった場合でも、冷却器で反応器の反応熱を回収できる。このため、反応器内を均一に近い温度に維持でき、触媒を局所的に高温になることを防止できる。すなわち、触媒劣化を抑制でき、またパーパス収率が向上する。この結果、反応器を大型化して含酸素炭化水素合成反応のパーパス収率を上げ、かつパーパス生産量を上げることができる。

【0053】また、冷却液として、分離装置で分離され、反応器に戻す前の溶媒流を用いるため、冷却器を、反応器と同様の圧力に維持できる。このため反応器全体が圧力差で生じる応力の分布にムラがなくなるため、機械的強度が向上し、かつ反応器の外部容器だけを耐圧にすればよく反応器の内部構造をシンプルにすることができる。この結果、反応器の製造コストを低減することができる。また、溶媒用の予熱器を小型化でき、あるいは不要となる。この結果、含酸素炭化水素合成プラントの小型化、低コスト化を可能にする。

【0054】請求項11記載の発明は、請求項1～10のいずれか1項に記載の含酸素炭化水素合成プラントにおいて、未反応ガス流の一部または全量を燃料として利用可能に設けられ、プラント内の構成機器の熱源を供給する燃焼部を有することを特徴とする。

【0055】以上のような請求項11記載の発明では、未反応ガスを燃焼させて、分離装置等の熱源として利用することにより、含酸素炭化水素合成プラントのエネルギー効率が向上する。また、精留装置で生成物を精製する際、未反応ガスを燃やして得た熱を利用すれば、反応器で回収した反応温度に近い熱を利用した場合以上の温度で精留装置の運転ができる。この結果、効果的に含酸素炭化水素を精製できると同時に、高純度で溶媒を回収し再利用することができる。

【0056】従って、パーパス収率を向上でき、含酸素炭化水素合成プラント全体のエネルギー効率を向上できる。また、反応器から排出される未反応ガスの量が少ない場合は、未反応ガスの全量を燃焼させることにより、

反応器への未反応ガスのリサイクルラインが不要になる。このため含酸素炭化水素合成プラントを小型化できる。

【0057】請求項12記載の発明は、請求項1～11のいずれか1項に記載の含酸素炭化水素合成プラントにおいて、前記溶媒は、炭素数 n が8以上、水素数 m が n 以上 $2n+2$ 以下、酸素数 1 が 1 以上 $n/2$ 以下の範囲とした化学式 $C_nH_mO_1$ で表される含酸素炭化水素から選択された材料を含むことを特徴とする。

【0058】また、請求項13記載の発明は、請求項1～12のいずれか1項に記載の含酸素炭化水素合成プラントにおいて、前記溶媒は、ノナン、デカン、ドデカンを含む炭素数8～14の飽和炭化水素及び不飽和炭化水素、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルを含む炭素数 n が8以上の化学式 $C_nH_{2n+2}O_{n/2}$ 若しくは $C_nH_{2n}O_{n/2}$ で表されるエーテル及び多価アルコール、炭素数 n が8以上の化学式 $C_nH_{2n}O_{n/2}$ 、 $C_nH_{2n-2}O_{n/2}$ 、 $C_nH_nO_{n/2}$ のいずれか一つの化学式で表される環状エーテル、ケトン及びアルデヒドの少なくとも一種を含むことを特徴とする。

【0059】以上のような請求項12及び請求項13記載の発明では、溶媒として用いられる材料が、反応器の運転条件においても蒸気圧が低く液体である。また、これらの溶媒は、分子内に酸素原子を持っており、同じく分子内に酸素原子を持つ含酸素炭化水素との親和性が強い。すなわち、反応器の運転温度、運転圧力下でも反応によって生成した含酸素炭化水素に対して優れた抽出作用が得られる。

【0060】

【発明の実施の形態】本発明の含酸素炭化水素合成プラントの実施の形態を、図1～図6を参照して説明する。以下の各実施の形態は、説明の簡略化の観点から、一酸化炭素や二酸化炭素などの酸化炭素と水素を原料として、含酸素炭化水素の一種であるメタノールを合成するメタノール合成プラントとして説明する。なお、図1～6は、プラント全体を示す概略図である。

【0061】1. 第1の実施の形態

〔1-1. 構成〕本実施の形態の構成を図1に基づいて説明する。すなわち、本実施の形態は、ガス圧縮機1、トリクルベット型反応器2、高温高圧気液分離器3、低温高圧気液分離器4、高温低圧気液分離器5、低温低圧気液分離器6、精留装置7を有し、これらの各機器を接続する配管に、熱交換器11、12、冷却器13～15、減圧弁16、17、流量調整バルブ18～20、ポンプ21などが設けられている。

【0062】トリクルベット型反応器2は、下部出口に多孔板8を有しており、この多孔板8の上方には粒状触媒9が収容されている。この粒状触媒9には、銅-亜鉛系のメタノール合成触媒を円筒型（ $\phi 3\text{mm} \times H 3\text{m}$

m)の多孔質粒にしたものが使用されている。また、多孔板8には、粒状触媒9の粒径よりも小さい多数の孔が設けられている。

【0063】トリクルベット型反応器2に供給される反応溶媒としては、テトラグライム10(テトラエチレングリコールジメチルエーテル)を用いるが、トリクルベット型反応器2内にテトラグライム10を供給する部分は、テトラグライム10が粒状触媒9上に均一に降りかけられるように、シャワー構造になっている。

【0064】高温高压気液分離器3、低温高压気液分離器4、高温低压気液分離器5、低温低压気液分離器6としては、これらの気液分離器の作動条件が違っただけで、通常のフラッシュ型気液分離器を用いる。各冷却器13、14、15は、廃熱をスチーム等にして精留装置7もしくはメタノール合成プラント以外で利用できるように、熱交換型冷却器を用いる。

【0065】[1-2. 作用]次に、本実施の形態の動作手順を流体の流れに沿って説明する。なお、以下の各項目は、動作の中心となる機器を示す。

【0066】[1-2-1. トリクルベット型反応器]まず、水素、一酸化炭素、二酸化炭素を主成分とする原料ガス22は、未反応ガス流23、24aとともにガス圧縮機1で反応圧力まで加圧・混合されて、合成ガス25とされる。未反応ガス流23は、高压であるため、ガス圧縮機1の途中から導入される。

【0067】この合成ガス25は、熱交換器11で予熱された後、トリクルベット型反応器2の上方から供給される。なお、合成ガス25の温度が上がり過ぎないように、熱交換器11に導入する合成ガス25の量が、流量調整バルブ18によって調整される。

【0068】一方、反応溶媒であるテトラグライム10は、熱交換器12で予熱されて、トリクルベット型反応器2の上方から供給され、粒状触媒9の上部に、シャワー状に均一に降りかけられる。なお、テトラグライム10の温度調整は、熱交換器12に導入するテトラグライム10の量を流量調整バルブ19で調整することによって行う。

【0069】トリクルベット型反応器2は、通常、圧力5~15MPa、温度200~300℃で運転されており、合成ガス25が粒状触媒9と接触してメタノールの合成反応が生じ、メタノール、水などの副生成物が生成される。また、反応溶媒であるテトラグライム10は、合成ガス25、生成したメタノール、水などの生成物からなる反応ガスと接触しながら粒状触媒9上を滴り落ちていく。

【0070】トリクルベット型反応器2内で反応せずに残った未反応ガスや、反応で生成したメタノール、水などの生成物、テトラグライム10などは、排出流26としてトリクルベット型反応器2の下部から外部に排出される。

【0071】[1-2-2. 気液分離器]排出流26は、ほとんど圧力、温度を保持したまま高温高压気液分離器3に送られ、未反応ガスと生成物の蒸気などからなる気体排出流27と、生成物などが溶解しているテトラグライム10からなる液体排出流28とに気液分離される。

【0072】気体排出流27は、高温高压気液分離器3の上部より排出され、ほとんど圧力を保持したまま、熱交換器11において合成ガス25と熱交換されて温度低下した後、冷却器13で20℃程度まで冷却され、低温高压気液分離器4に送られる。

【0073】この過程で、気体排出流27中のメタノール、水、テトラグライム10の蒸気は凝縮し、低温高压気液分離器4においては、メタノール、水、テトラグライム10などからなる液体生成物と未反応ガスとに気液分離が行われ、それぞれ、低温高压気液分離器4の下部より液体生成物流29として、上部より未反応ガス流23として排出される。

【0074】生成物やテトラグライム10が除去された未反応ガス流23は、ほとんど圧力を保持したままガス圧縮機1に戻され、原料ガス22と混合して反応圧力まで加圧される。すなわち、未反応ガス流23は、ガス圧縮機1の途中から導入され、分離過程において生じた圧損分だけが加圧される。また、液体生成物流29は、減圧弁17において適当な圧力まで減圧されて、液体生成物に溶解していた未反応ガスを脱気させてから、低温低压気液分離器6に送られる。

【0075】一方、高温高压気液分離器3の下部より排出される液体排出流28は、熱交換器12においてテトラグライム10と熱交換して温度低下した後、減圧弁16で所定の圧力まで減圧され、冷却器14で所定の温度まで冷却されて、高温低压気液分離器5に送られる。この過程で、液体排出流28中のテトラグライム10に溶解していたメタノール、水などの生成物と未反応ガスは脱気され、高温低压気液分離器5において、メタノールと水などの生成物の蒸気と未反応ガスからなる気体生成物とテトラグライム10とに気液分離される。そして、それぞれ高温低压気液分離器5の上方より気体生成物流30として、下方より溶媒流31(テトラグライム10)として排出される。

【0076】生成物および未反応ガスの大半が除去された溶媒流31は、ポンプ21で反応圧力まで加圧された後、熱交換器12で反応温度まで予熱してから、トリクルベット型反応器2に戻される。一方、テトラグライム10の大半が除去された気体生成物流30は、冷却器15で冷却して、メタノール、水など生成物と残存しているテトラグライム10の蒸気を凝縮させてから低温低压気液分離器6に送られる。

【0077】なお、高温低压気液分離器5において、上記のように液体排出流28を気体生成物流30と溶媒流

31とに気液分離することは容易である。すなわち、テトラグライム10とメタノール及び副生成物の水とは、200℃近くの沸点差がある。常圧における沸点は、テトラグライム275℃、水100℃、メタノール64.7℃である。

【0078】ここで、液体排出流28中において、メタノール、水などの生成物は、テトラグライム10に溶解しているものと、未反応ガスに富む気相中で蒸気となっているものがある。また、未反応ガスの一部がテトラグライム10に溶解している。この溶解しているメタノール、水などの生成物とそれらの蒸気とは、また、同じく溶解している未反応ガスと気相中の未反応ガスは、平衡になっている。つまり、高温高压気液分離器3における作動温度、圧力（反応器における運転温度、圧力）で、気体排出流と液体排出流との間で平衡になっている。

【0079】このため、液体排出流28は、所定の圧力に減圧されるだけで、上記の平衡が崩れ、テトラグライム10に溶解していたメタノール、副生成物、未反応ガスの大半が気化して脱気される。一方、液体排出流28を冷却器14で所定の温度まで冷却することにより、気体生成物流30中のテトラグライム10の蒸気を減らすことができる。これらの結果、高温低压気液分離器5で液体排出流30中のテトラグライム10の大部分が溶媒流31として分離されトリクルベット型反応器2に戻すことができる。

【0080】ただし、各流体には各流体の主成分以外の成分も若干含まれており、気体生成物流30中にはテトラグライム10の蒸気が、溶媒流31中にはメタノール／水が混入している。なお、本実施の形態の場合、高温低压気液分離器5における作動条件である上記の所定の温度、圧力は、200℃、0.1MPa程度が最も望ましいが、触媒活性およびその劣化度、原料ガス22（合成ガス25）組成、テトラグライム10や原料ガス22の供給速度などによって変わってくる。

【0081】次に、それぞれの過程を経た液体生成物流29と気体生成物流30は、低温低压気液分離器6において再度気液分離が行われる。本実施の形態の場合、低温低压気液分離器6の作動温度・圧力は、20℃、0.1MPa程度が最も望ましいが、これに限定するものではない。この結果、低温低压気液分離器6において、各生成物流に残存していた生成物を主成分とし、若干のテトラグライム10を含む液体と未反応ガスとに気液分離され、上方より未反応ガス流24として、下方より生成物流32として排出される。

【0082】低温高压気液分離器4の作動圧力は高压のため、液体生成物流29中に溶解している未反応ガスは少なくない。この未反応ガス及び気体生成物流30に含まれている未反応ガスは、低温低压気液分離器6で分離される。なお、未反応ガス流24にも、若干のメタノール／水が含まれるが、生成物流32に比べれば極めて少ない。

ル／水が含まれるが、生成物流32に比べれば極めて少ない。

【0083】さらに、未反応ガス流24は、一部を未反応ガス流24bとしてパージし、残りの未反応ガス流24aをガス圧縮機1に戻す。このパージ量は、流量調整バルブ20で調整される。

【0084】[1-2-3. 精留装置] 生成物流32は、精留装置7に送られる。精留装置7では、メタノール、水、テトラグライム10の沸点差が大きい蒸留塔で容易に精留できる。したがって、精留装置7からは、メタノール34、水35、テトラグライム10、未反応ガス流24cとして排出される。このうちのメタノール34が製品メタノールとなる。また、テトラグライム10は、溶媒流31と合流させてポンプ21において反応圧力にした後、トリクルベット型反応器2に戻される。

【0085】一方、未反応ガス流24cは量が少ないので、上記の未反応ガス流24bとともに空気33と混合させて燃焼し、精留装置7の熱源として利用する。燃焼後のガスは、パージガス36としてメタノール合成プラントの外部に排出される。

【0086】なお、本実施の形態では記載を省略したが、トリクルベット型反応器2において、メタノール、水以外の物質も副生成物として生成する。これらの副生成物は、常に各生成物流、排出流等に含まれており、最終的には精留装置7より排出される。一方、高沸点の副生成物は溶媒流31に含まれており、これを除去する装置を、溶媒流31がトリクルベット型反応器2に戻される前に組み込むことも可能である。また、各冷却器13、14、15において、熱交換により得られた廃熱は、スチーム等にして精留装置7若しくはメタノール合成プラント以外で利用する。

【0087】[1-3. 効果] 以上のような本実施の形態の効果は以下の通りである。すなわち、テトラグライム10は、反応条件下でほとんどが液体であるため、気体に比べて高い熱伝導率と熱容量を有し、熱拡散効果が大きい。このため、粒状触媒9上をテトラグライム10が滴り落ちる間に反応熱を効率良く除去できる。また、反応熱による反応温度の上昇が小さいため、トリクルベット反応器2内を均一に近い温度に維持できるとともに、温度制御も容易となる。この結果、反応の暴走を抑制でき、かつパーパス収率を上げることができる。

【0088】また、粒状触媒9の表面に付着した高級炭化水素や炭素などに対しても、テトラグライム10による抽出作用が働くため、これらが粒状触媒9上から脱離しやすくなる。この結果、触媒の劣化を抑制することができる。

【0089】また、テトラグライム10が触媒9上を滴り落ちる周辺部では、合成ガス25が直接触媒9と接触しているため、気相反応と同様の速い反応速度が得られ

10

20

30

40

50

る。そして、トリクルベット型反応器2内で生成したメタノールは、テトラグライム10に溶解する。このため、粒状触媒9の表面で生成したメタノールは、粒状触媒9の表面からすばやく脱離してテトラグライム10に溶解する。さらに、反応ガス中のメタノールもテトラグライム10に溶解し、反応ガス中のメタノール濃度が低下するため、同じく粒状触媒9上のメタノールが脱離して反応ガス中に拡散する。これらの結果、粒状触媒9の表面のメタノール濃度が低下して平衡が崩れ、メタノール合成反応が進行する。すなわち、メタノール合成反応のパーパス収率は、気相反応における平衡値を大きく超えることが可能になる。

【0090】また、上記のように精留装置7でメタノールを精製する前に、高温低压気液分離器5において、メタノール、水などの生成物とテトラグライム10を容易に分離することができる。すなわち、精留装置7では、このプラントで循環するテトラグライム10の全量を精留しなくて済むため、少ないエネルギー消費でメタノールを精製できる。

【0091】また、低温高压気液分離器4において、未反応ガスの大半を高圧で、かつメタノールや水を低濃度で分離して再利用することができるので、未反応ガスを再圧縮する際の動力が小さくて済み、かつトリクルベット型反応器2における合成ガス25のパーパス転化率を向上させることができる。すなわち、メタノール合成プラントを小型化しながらプラント全体のエネルギー効率、パーパス生産量が向上する。

【0092】また、未反応ガス流24の一部をトリクルベット型反応器2に戻すのではなく、燃焼させて得た熱を精留装置7で利用する。この結果、ガス圧縮機1への未反応ガスのリサイクル量が減るため、上記の未反応ガス流24aのリサイクルラインを小規模にでき、リサイクルガスを再圧縮する動力が減らせる。さらに、メタノール合成プラントを小型化でき、エネルギー効率が向上するので、トリクルベット型反応器2で回収した反応温度に近い熱を利用した場合以上の温度で精留装置の運転ができる。

【0093】また、精留装置7で生成物流32を精製する際、未反応ガス流24b、24cを燃やすことによって得た高熱を利用するため、トリクルベット型反応器2で回収した反応温度に近い熱を利用した場合より高い温度で精留装置7の運転ができる。この結果、効果的にメタノールを精製できると同時に、純度が高い溶媒を回収し再利用ができるため、メタノール合成プラントのパーパス収率が向上する。

【0094】2. 第2の実施の形態

〔2-1. 構成〕本実施の形態の構成を図2に基づいて説明する。なお、上述の第1の実施の形態と同様の構成部分は同一の符号を付して説明を省略する。すなわち、本実施の形態は、ガス圧縮機1、溶媒途中導入式のトリ

クルベット型反応器39、高温低压気液分離器5、低温低压気液分離器6、精留装置7を有し、各機器を接続する配管に、熱交換器12、37、冷却器14、15、減圧弁16、流量調整バルブ18、19、49、ポンプ21などが設けられている。

【0095】このうち、トリクルベット型反応器39は、下部出口に多孔板8を有しており、この多孔板8の上方には粒状触媒9が所定の高さまで収容されており、その粒状触媒9の上部からトリクルベット型反応器39の上部入り口付近まで、粒状触媒51が収容されている。粒状触媒9及び粒状触媒51には、銅-亜鉛系のメタノール合成触媒を円筒型多孔質粒にしたものが使用されるが、そのサイズが異なる。すなわち、粒状触媒9としては、サイズがφ3mm×H3mmのものを使用し、粒状触媒51としては、粒状触媒9よりもサイズが小さいものを使用する。また、多孔板8には、粒状触媒9の粒径よりも小さい多数の孔が設けられている。

【0096】また、トリクルベット型反応器39に供給される反応溶媒としては、トリグライム38（トリエチレングリコールジメチルエーテル）を用いる。トリクルベット型反応器2内にトリグライム38を供給する部分は、触媒充填層の途中である粒状触媒9の上方だが、トリグライム38が粒状触媒9上に均一に降りかけられるように、シャワー構造になっている。

【0097】〔2-2. 作用〕次に、本実施の形態の動作手順を流体の流れに沿って説明する。なお、以下の各項目は、動作の中心となる機器を示す。

【0098】〔2-2-1. トリクルベット型反応器〕まず、水素、一酸化炭素、二酸化炭素を主成分とする原料ガス22は、ガス圧縮機1で反応圧力まで加圧されて合成ガス25とされる。合成ガス25は、熱交換器37で予熱された後、トリクルベット型反応器39の上方から供給される。なお、合成ガス25の温度が上がり過ぎないように、熱交換器37に導入する合成ガス25の量が、流量調整バルブ18によって調整される。

【0099】一方、反応溶媒であるトリグライム38は、熱交換器12で予熱されてトリクルベット型反応器39の途中、すなわち、粒状触媒9が充填されている部分の上方から粒状触媒9に降りかけられる。なお、トリグライム38の温度調整は、熱交換器12に導入するトリグライム38の量を流量調整バルブ19で調整することによって行う。

【0100】トリクルベット型反応器39は、通常、圧力5～15MPa、温度200～300℃で運転されており、合成ガス25が粒状触媒51や粒状触媒9と接触してメタノールの合成反応が生じ、メタノールと水などの副生成物が生成される。また、反応溶媒であるトリグライム38は、合成ガス25、生成したメタノール、副生成物からなる反応ガスと接触しながら粒状触媒9上を滴り落ちていく。

【0101】したがって、粒状触媒51が充填されている部分での反応は、気相合成であり、粒状触媒9が充填されている部分では、通常の気相合成ではなく、生成物を溶解する溶媒を用いたトリクルベット型の反応が生じている。

【0102】このトリクルベット型反応器39内で反応せずに残った未反応ガスや、反応で生成したメタノール、水などの生成物、トリグライム38などは、液体排出流28としてトリクルベット型反応器39の下部から外部に排出される。

【0103】なお、本実施の形態のメタノール合成プラントでは、トリクルベット型反応器39から排出される未反応ガスが、トリクルベット型反応器39から排出されるトリグライム38に溶解している分のみになるように、気体の未反応ガスが排出されないような条件でトリクルベット型反応器39を作動させる。

【0104】このためには、トリグライム38と合成ガス25のトリクルベット型反応器39への導入量を、それぞれ、ポンプ21と流量調整バルブ49で調整する。あるいは、トリクルベット型反応器39における反応温度、反応圧力などの反応条件を変えて、合成ガス25からメタノールへの生成反応の反応速度を調整する。

【0105】このいずれかの方法によって、気相の未反応ガス量が減り、反応器下部に液溜ができ、トリグライム38に溶解している未反応ガスのみが排出される。すなわち、トリクルベット型反応器39の下部には、反応で生成したメタノール、水などの生成物と未反応ガスが溶解したトリグライム38などからなる液体溶液50のみが溜まっており、その底より液体排出流28としてトリクルベット型反応器39の外部に排出される。

【0106】〔2-2-2. 気液分離器〕液体排出流28は、熱交換器37で合成ガス25と熱交換し、熱交換器12でトリグライム38と熱交換することによって温度低下させた後、減圧弁16で所定の圧力まで減圧され、冷却器14で所定の温度に冷却されて高温低圧気液分離器5に送られる。

【0107】この過程で、液体排出流28中のトリグライム38に溶解していたメタノール、水などの生成物と未反応ガスが脱気され、高温低圧気液分離器5において、メタノール、水などの生成物の蒸気及び未反応ガスからなる気体生成物と、トリグライム38とに気液分離される。

【0108】生成物及び未反応ガスの大半が除去されたトリグライム38の溶媒流31は、高温低圧気液分離器5の下方より排出され、ポンプ21で反応圧力まで加圧された後、熱交換器12で反応温度まで予熱してからトリクルベット型反応器39に戻される。

【0109】一方、トリグライム38の大半が除去された気体生成物流30は、高温低圧気液分離器5の上方より排出され、冷却器15でさらに冷却してメタノール、

水などの生成物と残存しているテトラグライム10の蒸気を凝縮させてから低温低圧気液分離器6に送られる。

【0110】なお、高温低圧気液分離器5において、上記のように液体排出流28を気体排出流30と溶媒流31とに気液分離することは容易である。すなわち、トリグライム38とメタノール及び副生成物の水は、100℃以上の沸点差がある。常圧における沸点は、トリグライム216℃、水100℃、メタノール64.7℃である。

10 【0111】ここで、トリクルベット型反応器39の下部において、トリグライム38（液体溶液50）に溶解しているメタノール、水などの生成物とそれらの蒸気とは、また、同じく溶解している未反応ガスと気相の未反応ガスとは、平衡になっている。つまり、トリクルベット型反応器39の運転温度、圧力で、液体溶液50とその上部の気相との間で平衡になっている。このメタノール、水などの生成物、未反応ガスが溶解したトリグライム38が液体排出流28として、トリクルベット型反応器39から排出される。

20 【0112】このため、この液体排出流28は、所定の圧力に減圧されるだけで、上記の平衡が崩れ、トリグライム38に溶解していたメタノール、副生成物、未反応ガスの大半が気化して脱気される。一方、液体排出流28を冷却器14で所定の温度まで冷却することにより、気体排出流30中のトリグライム38の蒸気を減らすことができる。すなわち、高温低圧気液分離器5で液体排出流30中のトリグライム38の大部分を溶媒流31としてトリクルベット型反応器39に戻すことができる。

30 【0113】ただし、各流体には各流体の主成分以外の成分も若干含まれており、気体生成物流30中にはトリグライム38の蒸気が、溶媒流31中には、メタノール／水が混入している。なお、本実施の形態の場合、高温低圧気液分離器5の運転条件である上記の所定の温度、圧力は、150℃、0.1MPa程度が最も望ましいが、触媒活性およびその劣化度、原料ガス22（合成ガス25）組成、トリグライム38や原料ガス22の供給速度などによって変わってくる。

40 【0114】次に、冷却器15で冷却された気体生成物流30は、低温低圧気液分離器6において再度気液分離が行われる。本実施の形態の場合、低温低圧気液分離器6の作動温度・圧力は、20℃、0.1MPaが最も望ましいが、これに限定するものではない。この結果、低温低圧気液分離器6において、気体生成物流30中の未反応ガスと、生成物を主成分とし若干のトリグライム38を含む液体とに気液分離され、上方より未反応ガス流24として、下方より生成物流32として排出される。

50 【0115】〔2-2-3. 精留装置〕生成物流32は、精留装置7に送られる。精留装置7では、メタノール、水、トリグライム38の沸点差が大きいため蒸留塔で容易に精留できる。したがって、精留装置7からは、

21

メタノール34、水35、トリグリム38、未反応ガス流24cとして排出される。このうちのメタノール34が製品メタノールとなる。また、トリグリム38は溶媒流31と合流させてポンプ21において反応圧力にした後、トリクルベット型反応器39に戻される。

【0116】一方、未反応ガス流24cは、トリクルベット型反応器（溶媒途中導入）39の作動温条件における、液体溶液50に溶解している量のみと少ない。このため、本プラントでは、未反応ガス流24の全量を空気33と混合させて燃焼し、精留装置7の熱源として利用する。燃焼後のガスは、バージガス36としてメタノール合成プラントの外部に排出される。

【0117】また、未反応ガス流24にも若干のメタノール／水が含まれる。しかし、未反応ガス流24中のメタノール／水の量は、未反応ガスの量に対する低温低圧気液分離器6の作動条件における蒸気圧分のメタノール／水しかない。上記のように未反応ガス流24の量は少ないので、その流体中のメタノール／水の量は、生成物流32中のそれに比べれば極めて少ない。

【0118】なお、本実施の形態では記載を省略したが、トリクルベット型反応器39において、メタノール、水以外の物質も副生成物として生成する。これらの副生成物は、常に各生成物流、排出流等に含まれており、最終的には精留装置7より排出される。一方、高沸点の副生成物は溶媒流31に含まれており、これを除去する装置を、溶媒流31がトリクルベット型反応器39に戻される前に組み込むことも可能である。また、各冷却器14、15において、熱交換により得られた廃熱は、スチーム等にして精留装置7若しくはメタノール合成プラント以外で利用する。

【0119】〔2-3. 効果〕以上のような本実施の形態の効果は以下の通りである。すなわち、本実施の形態においては、第1の実施の形態と同様の構成及び作用を有し、トリグリム38は第1の実施の形態におけるテトラグリム10と同様の役割を果たすため、第1の実施の形態と同様の効果が得られる。

【0120】さらに、本実施の形態においては、トリクルベット型反応器39において、触媒が充填された部分の途中から溶媒を供給するが、粒状触媒51が充填されている部分では、気相反応が生じており、また、粒状触媒51は、トリクルベット型の反応が行われる粒状触媒9より小さいので、反応速度が速い。

【0121】また、粒状触媒51を通過することにより、合成ガス25をある程度反応させた反応ガスが、トリクルベット型の反応が行われる粒状触媒9が充填された部分に供給される。すなわち、少ない粒状触媒51によって、合成ガス25にすばやくメタノール合成反応を生じさせ、メタノール濃度をある程度高くした状態で、さらにトリクルベット型の反応をさせることによって、高いパーパス収率を得ることができる。

22

【0122】また、トリクルベット型の反応が行われる粒状触媒9が充填された部分に導入される反応ガスは、メタノール、水などの生成物の濃度が高まっているため、トリグリム38中と反応ガス中では、これらの生成物の濃度差が大きい。この結果、メタノール、水などの生成物のトリグリム38への抽出スピードが向上する。従って、同様のパーパス生産量（単位時間あたりのメタノール生成量）を得るために、本実施の形態のトリクルベット型反応器39は、通常のトリクルベット型反応器よりも小型化することができ、かつ、パーパス収率を向上させることができる。

【0123】さらに、パーパス収率が向上すると、未反応ガスやリサイクルする溶媒の量が少なくなるため、分離プロセスの小型化やエネルギー消費の低減が可能である。つまり、本実施の形態のメタノール合成プラントでは、高パーパス収率、高パーパス生産量（単位時間あたりのメタノール生成量）が得られ、かつ、小型化、消費エネルギーの低減が可能になる。

【0124】また、未反応ガスがトリクルベット型反応器39の作動条件において液体溶液50に溶解している量のみであり、非常に少ない。この結果、限りなくパーパス収率が100%に近づく。

【0125】また、トリクルベット型反応器39から排出される未反応ガスの量が少ないため、未反応ガスを主成分とする気体の排出流からメタノールを精製する分離装置が不要となる。特に、未反応ガスが少ないと、その全量をトリクルベット型反応器39に戻すことなく、燃焼させ、得られた熱を精留装置7で利用することができる。このため、未反応ガスをガス圧縮機1へリサイクルする必要がなく、未反応ガスのリサイクルラインが不要となり、かつリサイクルガスを反応圧力に再圧縮するための動力が不要となる。従って、メタノール合成プラントを小型化、低コスト化、高エネルギー効率化することができる。

【0126】3. 第3の実施の形態

〔3-1. 構成〕本実施の形態の構成を図3に基づいて説明する。なお、上述の第2の実施の形態と同様の構成部分は同一の符号を付して説明を省略する。すなわち、本実施の形態は、ガス圧縮機1、熱交換式トリクルベット型反応器45、高温低圧気液分離器5、低温低圧気液分離器6、精留装置7を有し、各機器を接続する配管に、冷却器14、15、減圧弁16、流量調整バルブ49、ポンプ21などが設けられている。

【0127】このうち、熱交換式トリクルベット型反応器45は、反応管53、冷却液槽44、上部空間54、下部空間55によって構成されている。冷却液槽44は、反応管53の外部に位置し、下部が閉じられ、その底から反応管53の上部まで冷却液56で満たされている。一方、冷却液槽44の上部は、開放されており、そこからあふれ出た冷却液56が、反応管53の中に供給

されるようになっている。

【0128】図3では、反応管53は、2本のみが記載されているが、実際のプラントでは、1本以上の複数本で構成される。反応管53は、下部出口に多孔板8を有しており、この多孔板8の上方には粒状触媒9が収容されている。この粒状触媒9には、銅-亜鉛系のメタノール合成触媒を円筒型(φ3mm×H3mm)の多孔質粒にしたものが使用される。また、多孔板8には、粒状触媒9の粒径よりも小さい多数の孔が設けられている。

【0129】また、熱交換式トリクルベット型反応器45に供給される反応溶媒としては、テトラグライム10(テトラエチレングリコールジメチルエーテル)を用いるが、これは冷却液56を兼ねている。合成ガス25は、冷却液槽44の下部より導入され、合成ガスの気泡43となって、冷却液56とともに冷却液槽44中を上昇するように構成されている。

【0130】さらに、冷却液槽44内の冷却液56を熱交換式トリクルベット型反応器45の外部に取り出して冷却するための、冷却器47と外部循環路46とポンプ48が設けられている。

【0131】[3-2. 作用] 次に、本実施の形態の動作手順を流体の流れに沿って説明する。なお、以下の各項目は、動作の中心となる機器を示す。

【0132】[3-2-1. 熱交換式トリクルベット型反応器] まず、水素、一酸化炭素、二酸化炭素を主成分とする原料ガス22は、ガス圧縮機1で反応圧力まで加圧されて合成ガス25とされる。この合成ガス25は、熱交換式トリクルベット型反応器45中の冷却液槽44の下部より導入される。冷却液槽44では、冷却液56が満たされており、導入された合成ガス25が、合成ガスの気泡43となる。合成ガスの気泡43は、冷却液56と熱交換しながら冷却液槽44内を上昇して、合成ガス25が上部空間54に送られる。この間、合成ガス25は反応温度まで予熱され、反応管53の上部より反応管53に供給される。

【0133】熱交換式トリクルベット型反応器45は、通常、圧力5~15MPa、温度200~300℃で運転されており、反応管53では、合成ガス25が粒状触媒9と接触してメタノールの合成反応が生じ、メタノール、水などの生成物が生成される。

【0134】一方、反応溶媒であるテトラグライム10は、冷却液56を兼ねており、熱交換式トリクルベット型反応器45内の冷却液槽44の下部より導入され、冷却液槽44内で反応管53と熱交換されて予熱される。つまり、反応管53においては、メタノールの合成反応による反応熱が生じ、反応管53が加熱される。この加熱された反応管53をテトラグライム10が冷却し、テトラグライム10は反応温度まで加熱される。その間、合成ガス25の気泡43が予熱される。

【0135】テトラグライム10は、冷却液槽44より

あふれ出て、反応管53の上部より反応管53に供給され、生成したメタノール、水などの生成物と未反応ガスからなる反応ガスと接触しながら粒状触媒9上を滴り落ちる。この間、上記メタノールや水などの生成物は、テトラグライム10に溶解する。

【0136】また、粒状触媒9は、メタノールの合成反応による反応熱で加熱されるが、運転温度の200℃~300℃以上にならないように、粒状触媒9上を滴り落ちるテトラグライム10が触媒の反応熱を除去し、反応管53内の温度分布を均一にする。

【0137】なお、パーパス収率が高い場合、あるいは、パーパス生産量を上げるため合成ガス25の導入量を多くすると、冷却液56(テトラグライム10)のみでは、上記の反応熱を回収しきれない場合がある。かかる場合には、冷却液56(テトラグライム10)の温度が上昇し反応温度以上にならないように、外部循環路46上のポンプ48によって冷却液56を反応器外部に取り出して、冷却器47で所定の温度まで冷却した後、再び熱交換式トリクルベット型反応器45に戻す。

【0138】また、熱交換式トリクルベット型反応器45内で反応せずに残った未反応ガスや、反応で生成したメタノール、水などの生成物、テトラグライム10などは、液体排出流28として熱交換式トリクルベット型反応器45の下部から外部に排出される。

【0139】なお、本実施の形態のメタノール合成プラントでは、熱交換式トリクルベット型反応器45から排出される未反応ガスが、熱交換式トリクルベット型反応器45から排出されるテトラグライム10に溶解している分だけになるように、すなわち、気体の未反応ガスが排出されないような条件で熱交換式トリクルベット型反応器45を作動させる。

【0140】このためには、テトラグライム10と合成ガス25の熱交換式トリクルベット型反応器45への導入量が、所定の量になるように、それぞれポンプ21と流量調整バルブ49で調整される。あるいは、熱交換式トリクルベット型反応器45における反応温度、反応圧力などの反応条件を変えて、合成ガス25からメタノールへの生成反応の反応速度を調整する。いずれかの方法で、テトラグライム10に溶解している未反応ガスのみが排出されることになる。

【0141】熱交換式トリクルベット型反応器45の下部の下部空間55には、反応で生成したメタノール、水などの生成物と少量の未反応ガスが溶解したテトラグライム10などからなる液体溶液50のみが溜まっており、その底より液体排出流28として熱交換式トリクルベット型反応器45の外部へ排出される。

【0142】[3-2-2. 気液分離器] 液体排出流28は、減圧弁16で所定の圧力まで減圧され、冷却器14で所定の温度に冷却されて、高温低圧気液分離器5に送られる。この結果、高温低圧気液分離器5においてメ

タノールと水など生成物の蒸気と未反応ガスからなる気体生成物流30とテトラグライム10とに気液分離され、高温低圧気液分離器5の上方より気体生成物流30として、下方よりテトラグライム10の溶媒流31として排出される。

【0143】生成物および未反応ガスの大半が除去された溶媒流31（テトラグライム10）は、ポンプ21で反応圧力まで加圧された後、熱交換式トリクルベット型反応器45に戻される。一方、テトラグライム10の大半が除去された気体生成物流30は、冷却器15でさら

に冷却されテトラグライム10、メタノール、水などの蒸気を凝縮させてから低温低圧気液分離器6に送られる。

【0144】なお、高温低圧気液分離器5において、熱交換式トリクルベット型反応器45の下部からの液体排出流28（液体溶液50）を、気体排出流30と溶媒流31へ気液分離することは、熱交換式トリクルベット型反応器45の運転温度、圧力で液体溶液50とその上部の気相との間で平衡になっているため、上述の実施の形態と同様の理由によって容易である。以降の手順は、上記の第2の実施の形態と同様であるため、説明を省略する。

【0145】[3-3. 効果] 以上のような本実施の形態の効果は以下の通りである。すなわち、本実施の形態においては、第2の実施の形態と同様の構成及び作用を有し、テトラグライム10は第2の実施の形態のトリグライム38と同様の役割を果たすため、第2の実施の形態と同様の効果が得られる。

【0146】さらに、本実施の形態においては、熱交換式トリクルベット型反応器45において、反応管53の周囲に冷却液槽44を設け、冷却液槽44内に下部より上部に向かって冷却液56を流すことにより、反応熱を効率良く回収することができる。その結果、反応管53内を均一に近い温度に維持でき、触媒が局所的高温になることを防止できるため、触媒の劣化を抑制できる。

【0147】また、上記のメタノール合成反応に最も適した温度で反応させることができるため、反応管53を大型化させて冷却液槽を設けない場合に比べてパーパス収率を向上することができる。

【0148】また、冷却液56として、反応溶媒であるテトラグライム10を用いているので、反応熱によってテトラグライム10を予熱することができる。この結果、反応溶媒であるテトラグライム10を予熱するための予熱器や熱交換器を小型化でき、あるいは不要となるため、プラントを小型化できる。

【0149】また、合成ガス25の予熱を上記の冷却液56と熱交換することによって行っているため、上記と同様、反応熱によって合成ガス25を予熱することができる。この結果、合成ガス25を予熱するための予熱器や熱交換器を小型化でき、あるいは不用となるため、プ

ラントを小型化できる。

【0150】また、冷却液56中では、合成ガス25が合成ガスの気泡43として予熱されるため、冷却液56が攪拌される。この結果、冷却液槽44の温度が均一になり、冷却液としての上記の効果がいっそう得られるようになる。

【0151】なお、熱交換式トリクルベット型反応器45内では、温度分布が反応温度近くで均一になるだけでなく、熱交換式トリクルベット型反応器45内の圧力分布も反応圧力近くで均一なる。また、温度分布にムラが小さいため、温度差による応力が発生を抑制できる。これらの結果、熱交換式トリクルベット型反応器45の外容器のみ耐圧構造にすれば良く、内部は、さほど耐圧を考慮しなくて済む。すなわち、熱交換式トリクルベット型反応器45内部をシンプルにできる。あるいは、プラントの運転条件に最適化した構造が複雑であっても、それを可能にするともに、低コストでできるようになる。従って、メタノール合成プラントを大型化した場合であっても、コストダウンにつながり、コンパクトな反応器にすることが可能である。

【0152】また、熱交換式トリクルベット型反応器45に、冷却液槽44内の冷却液56を冷却するための冷却器47およびポンプ48を設け、冷却液槽44の上部より冷却液56を抜き出し、所定の温度まで冷却した後、冷却液槽44の下部に戻すことによって、冷却液槽44内を均一に近い温度に維持できるとともに、温度制御も容易となる。すなわち、反応管53内を均一に近い温度に維持できるとともに、温度制御も容易である。この結果、上記のメタノール合成反応に最も適した温度で反応させることができるため、熱交換式トリクルベット型反応器45を大型化して冷却器およびポンプを設けない場合に比べて、パーパス収率を向上することができる。

【0153】4. 第4の実施の形態

[4-1. 構成] 本実施の形態の構成を図4に基づいて説明する。なお、上記の第2の実施の形態と同様の構成部分は同一の符号を付して説明を省略する。すなわち、本実施の形態は、ガス圧縮機1、スラリー床反応器61、高温低圧気液分離器5、低温低圧気液分離器6、精留装置7、熱交換器37、冷却器14、15、減圧弁16、流量調整バルブ18、20、49、スラリーポンプ73などによって構成されている。

【0154】スラリー床反応器61内には、テトラグライム10中に粉末触媒を高分散させた触媒懸濁液62が、スラリー床として収容されている。スラリー床反応器61内の下部71には、合成ガス25を供給するための合成ガス供給部68が配置されている。スラリー床反応器61内の上部70には、触媒懸濁液62を供給するための触媒懸濁液供給部69が配置されている。この触媒懸濁液供給部69は、触媒懸濁液62がシャワー状に

噴射されるように、シャワー構造となっている。

【0155】この触媒懸濁液62は、スラリー床反応器61中に、メタノール合成反応における反応熱を除去するために配置された複数本の冷却管72を介して、触媒懸濁液供給部69から供給される構成となっている。

【0156】〔4-2. 作用〕次に、本実施の形態の動作手順を流体の流れに沿って説明する。なお、以下の各項目は、動作の中心となる機器を示す。

【0157】〔4-2-1. スラリー床反応器〕まず、水素、一酸化炭素、二酸化炭素を主成分とする原料ガス22は、未反応ガス流24aとともにガス圧縮機1で反応圧力まで加圧・混合されて合成ガス25とされる。ここで、未反応ガス流23は、高压であるのでガス圧縮機1の途中から導入される。この合成ガス25は、熱交換器37で予熱された後、スラリー床反応器61にその下部から供給される。なお、合成ガス25の温度が上がり過ぎないように、熱交換器11に導入する合成ガス25の量を流量調整バルブ18で調整する。

【0158】一方、反応溶媒であるテトラグライム10中に粉末触媒を分散させた触媒懸濁液62は、スラリー床反応器61の上部にある触媒懸濁液供給部69からシャワー状に供給される。

【0159】スラリー床反応器61は、通常、圧力5～15MPa、温度200～300℃で運転されており、その下部では、合成ガス供給部68から合成ガス25を触媒懸濁液62中を均一にバブリングすることにより、この合成ガス25の気泡63が触媒懸濁液62の中を粉末触媒と接触しながら上昇し、その間にメタノールの合成反応が生じる。

【0160】スラリー床反応器61内で反応せずに残った未反応ガスや、反応で生成したメタノール、水などの生成物が溶解しているテトラグライム10および粉末触媒からなる触媒懸濁液62は、液体排出流28として熱交換式スラリー床反応器61の下部から外部に排出される。

【0161】本実施の形態のメタノール合成プラントでは、スラリー床反応器61から排出される未反応ガスが、触媒懸濁液62に溶解している分だけになるように、すなわち、気体の未反応ガスが排出されないような条件でスラリー床反応器61を作動させる。このためには、スラリー床反応器61への触媒懸濁液62と合成ガス25の導入量が、所定の量になるように、それぞれポンプ21と流量調整バルブ49で調整される。

【0162】あるいは、スラリー床反応器61における反応温度、反応圧力などの反応条件を変えて、合成ガス25からメタノールへの生成反応の反応速度を調整する。いずれかの方法で、触媒懸濁液62に溶解している未反応ガスのみがスラリー床反応器61の外部に排出されるようになる。

【0163】スラリー床反応器61の上部の反応器上部

70には、気体の未反応ガスがたまる場合もあるが、メタノール等が溶解していない触媒懸濁液62を触媒懸濁液供給部69からシャワー状に噴射することによって、未反応ガスと接触させる。この結果、メタノール合成反応が進み気体の未反応ガスを減少させる。なお、不活性なガス等が原料ガス22に含まれている場合など、触媒懸濁液62に溶解しない分は、反応器上部70に溜まってくるので、時々パージする。但し、このパージラインは図8においては表示を省略している。

【0164】また、触媒懸濁液62をシャワー状に噴射することによって、合成ガス25を触媒懸濁液62にバブリングする際に、反応器上部70に生じる泡をなくすることができる。一方、反応器下部71には、合成ガス供給部とスラリー床反応器61の底との間を空けることによって、気泡63が液体排出流28と一緒に排出されないようにする。

【0165】〔4-2-2. 気液分離器〕スラリー床反応器61より排出された液体排出流28は、触媒懸濁液62のまま熱交換器37で合成ガス25と熱交換して温度低下した後、減圧弁16によって所定の圧力まで減圧され、冷却器14で所定の温度に冷却されて、高温低压気液分離器5に送られる。

【0166】この過程で、液体排出流28中の触媒懸濁液62に溶解していたメタノール、水などの生成物と未反応ガスが脱気され、高温低压気液分離器5においてメタノールと水など生成物の蒸気と未反応ガスからなる気体生成物と触媒懸濁液62に気液分離される。

【0167】触媒懸濁液62の大半が除去されて高温低压気液分離器5の上方より排出された気体生成物流30は、冷却器15でさらに冷却されて、テトラグライム10、メタノール、水などの蒸気を凝縮させてから低温低压気液分離器6に送られる。なお、高温低压気液分離器5において、液体排出流28（触媒懸濁液62）を気体排出流30と溶媒流31へ気液分離することは、上述の実施の形態と同様に容易である。

【0168】一方、生成物および未反応ガスの大半が除去されて高温低压気液分離器5の下方より排出された溶媒流31（触媒懸濁液62）は、スラリーポンプ73で反応圧力まで加圧された後、スラリー床反応器61に戻されるが、この際、溶媒流31は、スラリー床反応器61内に設けられている複数本の冷却管72の中を通して予熱される。すなわち、溶媒流31（触媒懸濁液62）が、スラリー床反応器61で生じる反応熱を冷却する冷却液を兼ねており、その反応熱によって、触媒懸濁液62は反応温度まで予熱される。この触媒懸濁液62が、触媒懸濁液供給部69より、再度スラリー床反応器61内に戻される。

【0169】また、冷却器15で冷却された気体生成物流30は、低温低压気液分離器6において再度気液分離が行われる。以降の手順は、上記の第2の実施の形態と

ほぼ同様である。なお、未反応ガス流24は、一部を未反応ガス流24bとしてバージし、残りの未反応ガス流24aは、ガス圧縮機1に戻されるが、バージ量は、流量調整バルブ20で調整される。未反応ガスは、スラリー床反応器61の作動温度条件における液体排出流28（触媒懸濁液62）に溶解している量のみと少ないので、未反応ガス流24全量を（未反応ガス流24bとして）バージすることができる。この場合、未反応ガスaのリサイクルガスラインおよびガス圧縮機1での再圧縮は、不要となる。

【0170】[4-3. 効果] 以上のような本実施の形態の効果は、以下の通りである。すなわち、本実施の形態においては、第2の実施の形態と同様の作用効果を有し、テトラグライム10は第2の実施の形態のトリグライム38と同様の役割を果たすため、第2の実施の形態と同様の効果が得られる。

【0171】さらに、本実施の形態においては、スラリー床反応器61内において、縦方向に複数本の冷却管72を設けており、冷却管72の上部から下部に向かって冷媒を流すことによって反応熱を効率良く回収することができる。この結果、スラリー床反応器61内を均一に近い温度に維持でき、触媒が局部的に高温になることを防止できるため、触媒の劣化を抑制できる。また、上記のメタノール合成反応に最も適した温度で反応させることができるため、スラリー床反応器61を大型化して冷却器を設けない場合に比べて、パーパス収率を向上できる。

【0172】また、予熱されたメタノール等が溶解していない触媒懸濁液62を、触媒懸濁液供給部69からシャワー状に噴射することにより、反応器上部70に溜まっている気体の未反応ガスが、メタノール等が溶解していない触媒懸濁液62の噴霧と接触するので、効率よくメタノール合成反応が進み、メタノールに転化され、気体の未反応ガスが減少する。

【0173】また、合成ガス25を触媒懸濁液62にバブリングすることによって、反応器上部70に生じる泡をなくすることができる。さらに、反応器下部71においては、合成ガス供給部とスラリー床反応器61の底との間が空いているので、気泡63が液体排出流28と一緒に排出されない。

【0174】5. 第5の実施の形態

[5-1. 構成] 本実施の形態の構成を図5に基づいて説明する。なお、上記の第1の実施の形態と同様の構成部分は同一の符号を付して説明を省略する。すなわち、本実施の形態は、ガス圧縮機1、多孔管反応器74、低温高压気液分離器4、高温低压気液分離器5、低温低压気液分離器6、精留装置7、熱交換器11、12、冷却器13～15、減圧弁16、17、流量調整バルブ18～20、ポンプ21などから構成されている。

【0175】多孔管反応器74は、多孔質内管75（触

媒充填部）、溶媒循環部83、外部容器79によって構成されている。なお、多孔質内管75は、図5では1本のみが記載されているが、実際のプラントでは、外部容器79内に1本以上、複数本で構成される。また、外部容器79を管状にし、多孔質内管75との二重管にすることも可能である。

【0176】多孔質内管75は、下部出口に多孔板8を有しており、この多孔板8の上方には粒状触媒51が収容されている。この粒状触媒51には、銅-亜鉛系のメタノール合成触媒を円筒型（φ2mm×H2mm）多孔質粒にしたものが使用されている。また、多孔板8には、粒状触媒51の粒径よりも小さい多数の孔が設けられている。

【0177】多孔質内管75の外側、すなわち、多孔質内管75と外部容器79との間の溶媒循環部83には溶媒82が満たされている。多孔質内管75は多孔質管壁84を有し、この多孔質管壁84内は、孔径が内部側より外部側が小さくなるように傾斜化されている。なお、溶媒82としては、テトラグライム10を使用している。

【0178】[5-2. 作用] 次に、本実施の形態の動作手順を流体の流れに沿って説明する。なお、以下の各項目は、動作の中心となる機器を示す。

【0179】[5-2-1. 多孔管反応器] まず、水素、一酸化炭素、二酸化炭素を主成分とする原料ガス22は、未反応ガス流23、24aとともにガス圧縮機1で反応圧力まで加圧・混合されて合成ガス25とされる。未反応ガス流23は、高压であるためガス圧縮機1の途中から導入される。

【0180】この合成ガス25は、熱交換器11で予熱された後、多孔管反応器74における多孔質内管75の上部から供給される。なお、合成ガス25の温度が上がり過ぎないように、熱交換器11に導入する合成ガス25の量が、流量調整バルブ18で調整される。

【0181】一方、テトラグライム10は、熱交換器12で予熱されて、多孔管反応器74における溶媒循環部83の上方より供給され、溶媒循環部83を流れて、その下方より液体排出流28として排出される。なお、テトラグライム10が、多孔質内管75内に染み出してこないように、多孔質内管75の内外には、圧力差を持たせてある。すなわち、後述する気体排出流27の圧力を減圧弁17で調整し、液体排出流28の圧力を減圧弁16で調整することによって、多孔質内管75内部の圧力を溶媒循環部83より若干高くする。この圧力差は、0.001～0.1MPaとし、多孔質管壁84の空孔の大きさや溶媒82の密度や粘性によって変わってくる。本実施の形態では、0.01MPa程度が望ましい。

【0182】この多孔管反応器74では、通常、圧力5～15MPa、温度200～300℃で運転され、多孔

10

20

30

40

50

31

質内管75内において、合成ガス25が粒状触媒51と接触してメタノールの合成反応が生じ、メタノールと水などの生成物が生成する。溶媒循環部83を流れる溶媒82（テトラグライム10）は、多孔質内管75内で生じた反応熱で加熱された多孔質内管75を冷却する。

【0183】多孔質管壁84内は、孔径が内部側より外部側が小さくなるように傾斜化されているので、外部寄りの孔内に、合成ガス25と生成したメタノール、水などの生成物からなる反応ガスと溶媒82との界面が存在する。この結果、溶媒82は、生成した反応ガス中のメタノールを吸収する。すなわち、テトラグライム10が、溶媒循環部83内を降下する間に、反応ガスと接触しながら、その間、メタノールや水などの生成物を吸収する。

【0184】また、この多孔質内管75内の反応で生成し、テトラグライム10に溶解しなかったメタノール、水などの生成物と、テトラグライム10の蒸気や反応せずに残った未反応ガスを主成分とする気体排出流27は、多孔質内管75の下方から多孔管反応器74の外部に排出される。

【0185】〔5-2-2. 気液分離器〕気体排出流27は、ほとんど圧力を保持したまま、熱交換器11において合成ガス25と熱交換して温度低下された後、冷却器13で20℃程度まで冷却され、低温高压気液分離器4に送られる。この過程で、気体排出流27中のメタノール、水、テトラグライム10の蒸気は凝縮し、低温高压気液分離器4において、未反応ガス流23と、メタノール、水、テトラグライム10からなる液体生成物流29とに分離される。このうち、液体生成物流29は、減圧弁17で適当な圧力まで減圧して、溶解していた未反応ガスを脱気させてから低温低压気液分離器6に送られる。そして、未反応ガス流23は、ガス圧縮器1の途中に戻される。

【0186】一方、溶媒循環部83の下部より排出された液体排出流28は、テトラグライム10を主成分としており、メタノール、水などの生成物と若干の未反応ガスが溶解している。この液体排出流28は、熱交換器12において溶媒流31と熱交換されて温度低下した後、減圧弁16で所定の圧力まで減圧され、冷却器14で所定の温度に冷却されて高温低压気液分離器5に送られる。高温低压気液分離器5においては、メタノールと水など生成物の蒸気と未反応ガスからなる気体生成物流30とテトラグライム10とに気液分離され、高温低压気液分離器5の上方より気体生成物流30として、下方より溶媒流31として排出される。この後の手順は、上記の第1の実施の形態と同様である。

【0187】なお、本実施の形態では、記載を省略したが、多孔管反応器74において、メタノール、水以外の物質も副生成物として生成する。これらの副生成物は、常に各生成物流、排出流等に含まれており、最終的には

32

精留装置7より排出される。また、高沸点の副生成物は溶媒流31に含まれており、これを除去する装置を、溶媒流31が多孔管反応器74に戻される前に組み込むことも可能である。

【0188】〔5-3. 効果〕以上のような本実施の形態の効果は以下の通りである。すなわち、本実施の形態においては、第1の実施の形態と同様の構成及び作用を有し、テトラグライム10を用いるので、第1の実施の形態と同様の効果が得られる。

10 【0189】さらに、本実施の形態においては、多孔質内管75（触媒充填部）内では、触媒が溶媒で濡れないため、反応速度が速い気相反応が起こり容易に平衡に達する。そして、多孔質内管75内で生成したメタノールは反応条件下で溶媒循環部83内のテトラグライム10に溶解するので、多孔質内管75内において合成ガス25中のメタノール濃度を低下する。この結果、触媒表面で生成したメタノールは触媒表面からすばやく脱離するので、触媒表面のメタノール濃度が低下し、反応が進行する。これにより、熱力学的制限が緩和されるため、メタノール合成のパーパス収率が気相反応における平衡値を大きく超えることも可能となる。また、原料ガスの供給速度を上げても高いパーパス収率が得られる。従って、メタノールの空時収量が向上し、反応器をコンパクトにできる。

20 【0190】また、多孔質内管75内部より溶媒循環部83とで圧力差をつけることによって、溶媒が触媒充填されている多孔質内管75内部側に流出しないようにしているので、上記の細孔径を大きくすることができ、原料ガスの供給速度を上げても高いパーパス収率が得られ、メタノールの空時収量が向上し、反応器をコンパクトにできる。

【0191】6. 第6の実施の形態

〔6-1. 構成〕本実施の形態の構成を図6に基づいて説明する。なお、第2の実施の形態と同様の構成部分は同一の符号を付して説明を省略する。すなわち、本実施の形態は、ガス圧縮機1、トリクルベット型反応器2、低温高压気液分離器77、低温低压気液分離器6、精留装置7を有し、各機器を接続する配管に、熱交換器12、37、冷却器14、減圧弁17、流量調整バルブ18、19、49、ポンプ21、78が設けられている。

30 【0192】トリクルベット型反応器2は、上記の第1の実施の形態と同様の構成を有しているが、反応溶媒としては、デカン80を用いる。また、低温高压気液分離器77には、ポンプ81を介してメタノールの抽出媒体として抽出液79を供給する構成となっている。この抽出液としては、精留装置7で生成物流32から分離された水35を利用する。つまり、精留装置7において、生成物流32からメタノールを精製する際に副精製物として生じる水が、ポンプ81で低温高压気液分離器77に送られるように構成されている。〔6-2. 作用〕

【0193】次に、本実施の形態の動作手順を流体の流れに沿って説明する。なお、以下の各項目は、動作の中心となる機器を示す。

【0194】〔6-2-1. トリクルベット型反応器〕まず、反応媒体としてデカン80を用いる以外は、トリクルベット型反応器2をにおける作用は、第1の実施の形態と同様である。また、このトリクルベット型反応器2内で反応せずに残った未反応ガスや、反応で生成したメタノール、水などの生成物、デカン80などは、液体排出流28としてトリクルベット型反応器2の下部から外部に排出される。

【0195】トリクルベット型反応器2から排出される未反応ガスが、トリクルベット型反応器2から排出されるデカン80に溶解している分だけになるように、すなわち、気体の未反応ガスが排出されないような条件でトリクルベット型反応器2を作動させる。

【0196】このためには、デカン80と合成ガス25のトリクルベット型反応器2への導入量を、それぞれ、ポンプ21と流量調整バルブ49で調整する。あるいは、トリクルベット型反応器2における反応温度、反応圧力などの反応条件を変えて、合成ガス25からメタノールへの生成反応の反応速度を調整する。いずれかの方法で、デカン80に溶解している未反応ガスのみが排出されることになる。

【0197】なお、トリクルベット型反応器2の下部には、反応で生成したメタノール、水などの生成物と未反応ガスが溶解したデカン80などからなる液体溶液50のみが溜まっており、その底より液体排出流28としてトリクルベット型反応器2の外部に排出される。

【0198】〔6-2-2. 液液分離器〕この液体排出流28は、ほとんど圧力を保持したまま熱交換器37で合成ガス25と熱交換され、熱交換器12で排出流31と熱交換して温度低下された後、冷却器14で20℃程度まで冷却され、低温高压液液分離器77に送られる。この過程で、液体排出流28中のデカン80、メタノール、水等の生成物は、低温高压液液分離器77において、上方にデカン80を主成分とする溶媒相31a、下方にメタノール、水等の生成物を主成分とする液体生成物相29aの2相に相分離する。

【0199】ここで、デカン80と液体生成物29が相分離しても、溶媒相31a中に溶解するメタノール量は小さくないので、デカン80とメタノールを高純度に分離するのは容易ではない。そこで、本実施の形態においては、低温高压液液分離器77にポンプ81を介してメタノールを抽出する抽出液79を供給するようにする。すると、この抽出液79によってデカン80とメタノールを高純度で分離することができる。

【0200】すなわち、抽出液79として水35を用いた場合、低温高压液液分離器77に供給された水35によって、液体生成物相29a中のメタノール濃度を低下

させ、溶媒相31a中のメタノールを液体生成物相29a側に抽出する事ができる。

【0201】ただし、各相には各相の主成分以外の成分も若干量含まれており、溶媒相31a中にはメタノールや水が、液体生成物相29a中にはデカン80が混入している。また、低温高压液液分離器77で相分離した溶媒相31aは、ポンプ78で溶媒流31として抜き取られ、熱交換器12で反応温度まで予熱してからトリクルベット型反応器2に戻される。液体生成物相29aは、減圧弁17で減圧するだけで、テトラグライム10の大半が除去された液体生成物流29として低温高压液液分離器77の下部から排出される。

【0202】ここで、トリクルベット型反応器2において、反応条件下における溶解度に相当する未反応ガスが液体溶液50に溶解している。このため、その溶解度は低温高压ほど大きくなり、反応条件下で液体溶液50に溶解した未反応ガスは、液体排出流28を反応条件より昇温か減圧でもしない限り溶出することはない。

【0203】この結果、低温高压液液分離器77においては、平衡的には、上部に未反応ガスなどの気相が存在するが極めて少量であり、排出される未反応ガスの大半が溶媒相31aと液体生成物相29aに溶解している。すなわち、溶媒流31および液体生成物流29中に未反応ガスが含まれている。

【0204】なお、未反応ガスの溶解度は、メタノール／水溶液よりデカン80の方が大きいので、ほとんどの未反応ガスが溶媒流31に溶解し、溶媒流31とともにトリクルベット型反応器2に戻される。

【0205】〔6-2-3. 気液分離器〕液体生成物流29は、減圧弁17において適当な圧力まで減圧して、液体生成物に溶解していた未反応ガスを脱気させてから低温低压気液分離器6に送られ、気液分離が行われる。本実施の形態の場合、低温低压気液分離器6の作動温度・圧力は、20℃、0.1MPaが最も望ましいが、これに限定するものではない。

【0206】この結果、低温低压気液分離器6において、残存していた未反応ガスと、生成物を主成分とし若干のデカン80を含む液体とに気液分離され、上方より未反応ガス流24として、下方より生成物流32として排出される。また、未反応ガス流24にも若干のメタノール／水が含まれるが、生成物流32に比べれば極めて少ない。そして、未反応ガス流24は、一部を未反応ガス流24bとしてパージし、残りの未反応ガス流24aはガス圧縮機1に戻される。パージ量は、流量調整バルブ20で調整される。一方、生成物流32は、精留装置7に送られる。

【0207】〔6-2-4. 精留装置〕精留装置7では、メタノール、水、デカン80の沸点差が大きいので蒸留塔で容易に精留できる。すなわち、常圧における沸点は、デカン160.3℃、水100℃、メタノール6

35

4. 7℃である。したがって、精留装置7からは、メタノール34、水35、デカン80、未反応ガス流24cとして排出される。このうち、メタノール34が製品メタノールとなる。

【0208】水35の一部は、抽出液79としてポンプ81で加圧した後低温高压液液分離器77に供給される。また、デカン80は、ポンプ21で反応圧力まで加圧した後、溶媒流31と合流させてトリクルベット型反応器2に戻される。

【0209】一方、未反応ガス流24cは量が少ないので上記の未反応ガス流24bとともに空気33と混合させて燃焼し、精留装置7の熱源として利用する。燃焼後のガスは、パージガス36としてメタノール合成プラントの外部に排出される。

【0210】[6-3. 効果] 以上のような本実施の形態の効果は以下の通りである。すなわち、本実施の形態においては、第2の実施の形態と同様の構成及び作用を有し、デカン80は、第2の実施の形態のトリグライム38と同様の役割を果たすため、第2の実施の形態と同様の効果が得られる。

【0211】また、本実施の形態では、低温高压液液分離器77において未反応ガスの多くが溶解している溶媒相31aは、溶媒流31としてトリクルベット型反応器2に戻されるので、トリクルベット型反応器2から排出された未反応ガスの多くが、同反応器に戻されることになり、原料ガスの転化率が向上する。従って、収率が限りなく100%に近づき、供給される原料ガスの大部分がメタノールに変換される。

【0212】さらに、抽出液79に用いる水をプラントの外部から供給した場合、大型プラントの場合や水資源が貴重な地域で使用するプラントの場合には、そのコストがかかるが、本実施の形態では、低温低压気液分離器6から生成物流32を精留装置7へ送ってメタノール、水、デカン80の精留を行う際に、この精留装置7から排出される水の一部をメタノールの抽出液79として再利用しているので、コストの節約が可能となる。

【0213】7. 他の実施の形態

本発明は上記のような実施の形態に限定されるものではなく、例えば、以下のような実施の形態も構成可能である。すなわち、ガス圧縮機1より排出される合成ガス25の温度が低いと熱交換器11のみでは、適当な温度まで予熱されない可能性がある。この場合、熱交換器11の後に予熱器を設置するか、あるいは反応器において、生じた反応熱で合成ガスを所定の温度まで予熱できる構造にする。逆に、ガス圧縮機1より排出される合成ガス25の温度が高い場合は、熱交換器11と流量調整バルブ18が不要となり、新たに冷却器を設置する必要がある。この場合、新たに設置する冷却器は熱交換型とすれば、回収した熱を精留装置7あるいは他の装置で利用できる。

36

【0214】また、メタノール合成プラント以外のプラントからの高温廃熱が利用できる場合、未反応ガス流24b、24cを空気33と混合して燃焼させる必要はない。あるいは、燃焼させた熱を上記の合成ガス25用の予熱器や他の装置などの熱源に利用することができる。

【0215】また、第1の実施の形態において、例えば、高温高压気液分離器3と同様の機能をトリクルベット型反応器2内部に設けることができる。すなわち、高温高压気液分離器3の作動温度・圧力は、トリクルベット型反応器2のそれと同じか近い条件である。このため、トリクルベット型反応器2の下部に液溜を設置することにより、容易に未反応ガスと生成物の蒸気などからなる気体排出流27と、生成物などが溶解したテトラグラムからなる液体排出流28に気液分離される。

【0216】この場合、トリクルベット型反応器2から、液溜の下部より液体排出流28として、液溜の上方の気相より気体排出流27として排出されるが、その作用と効果は、高温高压気液分離器3を用いた場合と同様である。トリクルベット型反応器2の下部にこのような液溜を設けた場合は、トリクルベット型反応器2から高温高压気液分離器3に至る排出流26のラインと高温高压気液分離器3は不要である。

【0217】また、第2の実施の形態においては、例えば、反応溶媒の種類や、トリクルベット型反応器39の運転条件を変えることによって、未反応ガス成分の溶媒への溶解度を小さくできる。すなわち、気体生成物流30中の未反応ガスの量が少なくなり、この場合、高温低压気液分離器5より排出された気体生成物流30を冷却器15で冷却後、直接精留装置7に導入してメタノールを精製しても精留装置7のランニングコストが大きくなる。この場合、低温低压気液分離器6や未反応ガス流24のリサイクルライン等が不要となり、メタノール合成プラントの小型化・低コスト化ができる。

【0218】また、トリクルベット型反応器39を反応器から液体の排出流だけでなく気体の排出流（未反応ガス）が排出される条件で作動させることもできる。この場合、分離システム等のトリクルベット型反応器39以外の部分は、第1の実施の形態のメタノール合成プラントと同様の構成、作用、効果になる。また、反応溶媒としてトリグライム38でなくテトラグライム10を使用しても、第2の実施の形態のメタノール合成プラントの作用、効果は変わらない。

【0219】また、第3の実施の形態において、熱交換式トリクルベット型反応器45、高温低压気液分離器5や精留装置7等の作動条件によっては、溶媒流31の温度が、熱交換式トリクルベット型反応器45に導入するテトラグライム10の温度条件より高い場合がある。この場合、ポンプ21と熱交換式トリクルベット型反応器45の間に冷却器を設けて、溶媒流31を所定の温度に冷却してから熱交換式トリクルベット型反応器45に導

入する。なお、この場合の冷却器は、熱交換型冷却器とすれば、廃熱をスチーム等にして精留装置7の熱源あるいはメタノール合成プラント以外の装置で利用することができる。

【0220】一方、熱交換式トリクルベット型反応器45に導入するテトラグライム10の温度条件より低い場合は、ポンプ21と熱交換式トリクルベット型反応器45の間に予熱器、あるいは、液体排出流28との熱交換器を設けて、溶媒流31を所定の温度に予熱してから熱交換式トリクルベット型反応器45に導入する。

【0221】また、第4の実施の形態において、スラリー床反応器61の作動条件によっては、メタノール合成反応の反応速度が遅くなる。それに対応するため、通常、スラリー床反応器61を縦方向に長くして気泡63と触媒懸濁液62との接触時間を長くする。すなわち、反応時間が長くなる。しかし、そのようにした場合、スラリー床反応器61の下部になるほど気泡63中のメタノール濃度が低く、上部でテトラグライム10に吸収されたメタノールが気泡63中に拡散して、気泡63中のメタノール濃度が高くなる。このため、反応速度が遅くなる。

【0222】これに対応するため、本実施の形態の変形例として触媒懸濁液供給部69を反応器下部71に設け、液体排出流28は、触媒懸濁液62の上部より排出する。これにより、メタノール等が溶解していない触媒懸濁液62がスラリー床反応器61の下部より供給され、その上方に設けられている合成ガス供給部68より供給された合成ガス25および粉末触媒と接触しながら上昇して、メタノール合成反応が進む。また、生成したメタノールがテトラグライム10に溶解していく。十分反応が進行しメタノール濃度が高くなったテトラグライム10（触媒懸濁液62）は、触媒懸濁液62の上部より液体排出流28として反応器の外部に排出される。

【0223】なお、本実施の形態の構成を変えることなく、スラリー床反応器61内に触媒懸濁液62を攪拌する仕組みを設けることによっても上記の問題を解決することができる。

【0224】また、第5の実施の形態において、多孔質管壁84内の平均孔径分布を多孔質内管75内部側より溶媒循環部83側が小さくなるように傾斜化させることができる。このようなプラントの場合、次のような効果を得られる。すなわち、溶媒と多孔質管壁84内の細孔内壁との間に生じる表面張力は、孔径の小さい側が大きい側より大きくなる。つまり、多孔質管壁84内の平均孔径分布を多孔質内管75内部側より前記溶媒循環部側が小さくなるように傾斜化させることにより、溶媒と反応ガスの界面の位置が溶媒循環部83に近くなる。なお、反応ガスと溶媒82との界面において溶媒に溶解したメタノールは、溶媒82中を、常に新しい溶媒が供給されるために、メタノール濃度が低い溶媒循環部83に

拡散する。しかし、一般的に溶媒中のメタノールの移動速度は、反応ガス中のそれに比べて遅い。このため、反応ガスと溶媒82との界面から、溶媒循環部83までの距離が短い方が、この界面付近のメタノール濃度が低下し、メタノールが溶媒82への溶解速度が速くなる。すなわち、原料ガスの供給速度を上げて高いパーパス収率が得られ、メタノールの空時収量が向上し、反応器をコンパクトにできる。

【0225】また、多孔管反応器74において、多孔質内管75における多孔質管壁84の細孔分布を多孔質内管75の外側より内側を小さくすることによって、多孔質内管75内に溶媒82を、多孔質内管75外部に合成ガス25を流すことも可能である。この場合、多孔質内管75外部の下方に多孔板8を設け、その上に粒状触媒51を充填し、多孔質内管75内外の圧力差は、外側の圧力を高くする。この結果得られる効果は上記と同じであり、多孔質管壁84の製法や製造コスト、強度、合成ガス25と溶媒82の供給速度などによって使い分け

る。

【0226】なお、一般的にセラミックス多孔管などは、外側の孔径を小さい構造の方が製造しやすい。金属メッシュ管などはそれに限らない。また、多孔質内管75を可能な限り細くして本数を増やす方が、合成ガス25と溶媒82との接触面積が増加し溶媒82へのメタノールの吸収効率や反応熱の除熱が良くなる。

【0227】また、多孔管反応器74において、粒状触媒51の代わりに粉末触媒を使用することもできる。この場合、合成ガス25は、多孔管反応器74内の多孔質内管75の下部より供給され、反応後の気体排出流27はその上部より排出される。この結果、多孔質内管75内では、多孔板8の上で合成ガス25の流れに沿って粉末触媒が舞い、触媒流動床が形成される。すなわち、合成ガス25と粉末触媒の接触面積が増加し反応速度が増す。この結果、同様のパーパス収率を得る場合、多孔質内管75を短くでき、多孔管反応器74を小型化できる。

【0228】なお、溶媒82（テトラグライム10）も多孔管反応器74内の溶媒循環部83の下部より供給され、メタノール等を吸収して液体排出流28としてその上部より排出される。

【0229】また、多孔管反応器74から排出される排出流を液体排出流28のみにすることも可能である。その方法と、得られる効果は、第2の実施の形態のメタノール合成プラントと同じである。

【0230】また、第6の実施の形態において、反応溶媒として、デカン80の代わりに更に分子量が大きいドデカン80等の炭化水素を使用できる。このような溶媒を用いると、反応条件下におけるメタノールの溶解性能は、デカン80より低下する。すなわち、溶媒によるメタノール抽出能力が低下する分、パーパス収率の向上さ

10

20

30

40

50

せる効果が低下する。しかし、このような溶媒にドデカン80を用いた場合、低温高压液液分離器77の作動温度（ほぼ常温近く）まで冷却すると、溶媒とメタノールとが相分離し、溶媒相31a中のメタノール濃度が低くできる。すなわち、上記のデカン80を溶媒に用いた場合のように、低温高压液液分離器77に、抽出液9（水35）を供給しなくて済む。この結果、ポンプ81等の抽出液79を低温高压液液分離器77に供給するためのシステムが不要となる。

【0231】一方、反応溶媒にデカン80より分子量が小さいノナン等を使用した場合、上記とは逆に反応条件下のメタノール親和性が向上し反応気のパールパス収率が向上する。但し、低温高压液液分離器77への水35の供給量を増やさなければならぬ。

【0232】なお、溶媒としては、上記の実施の形態で示したもの以外にも様々なものを用いることができる。すなわち、触媒性能、その性能によって決まる反応器の温度、圧力、プラントの規模や立地条件によって、反応溶媒を使い分け、それに合わせたプラント構成とする。望ましい溶媒としては、炭素数 n が8以上、水素数 m が n 以上 $2n+2$ 以下、酸素数1が1以上 $n/2$ 以下の範囲とした化学式 $C_nH_mO_1$ で表される含酸素炭化水素から選択された材料を含むものである。より具体的には、ノナン、デカン、ドデカンを含む炭素数8～14の飽和炭化水素及び不飽和炭化水素、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルを含む炭素数 n が8以上の化学式 $C_nH_{2n+2}O_{n/2}$ 若しくは $C_nH_{2n}O_{n/2}$ で表されるエーテル及び多価アルコール、炭素数 n が8以上の化学式 $C_nH_{2n}O_{n/2}$ 、 $C_nH_{2n-2}O_{n/2}$ 、 $C_nH_nO_{n/2}$ のいずれか一つの化学式で表される環状エーテル、ケトン及びアルデヒドからなるグループの中から選択された材料を用いることが望ましい。

【0233】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、反応熱除去が容易で原料ガスの拡散性に優れ、高いパールパス収率と空時収量が達成できるとともに、触媒の劣化を効果的に抑制でき、含酸素炭化水素を溶媒から効率良く分離可能な含酸素炭化水素合成プラントを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による含水素炭化水素合成プラントの第1の実施の形態を示す全体概略図

【図2】本発明による含水素炭化水素合成プラントの第

2の実施の形態を示す全体概略図

【図3】本発明による含水素炭化水素合成プラントの第3の実施の形態を示す全体概略図

【図4】本発明による含水素炭化水素合成プラントの第4の実施の形態を示す全体概略図

【図5】本発明による含水素炭化水素合成プラントの第5の実施の形態を示す全体概略図

【図6】本発明による含水素炭化水素合成プラントの第6の実施の形態を示す全体概略図

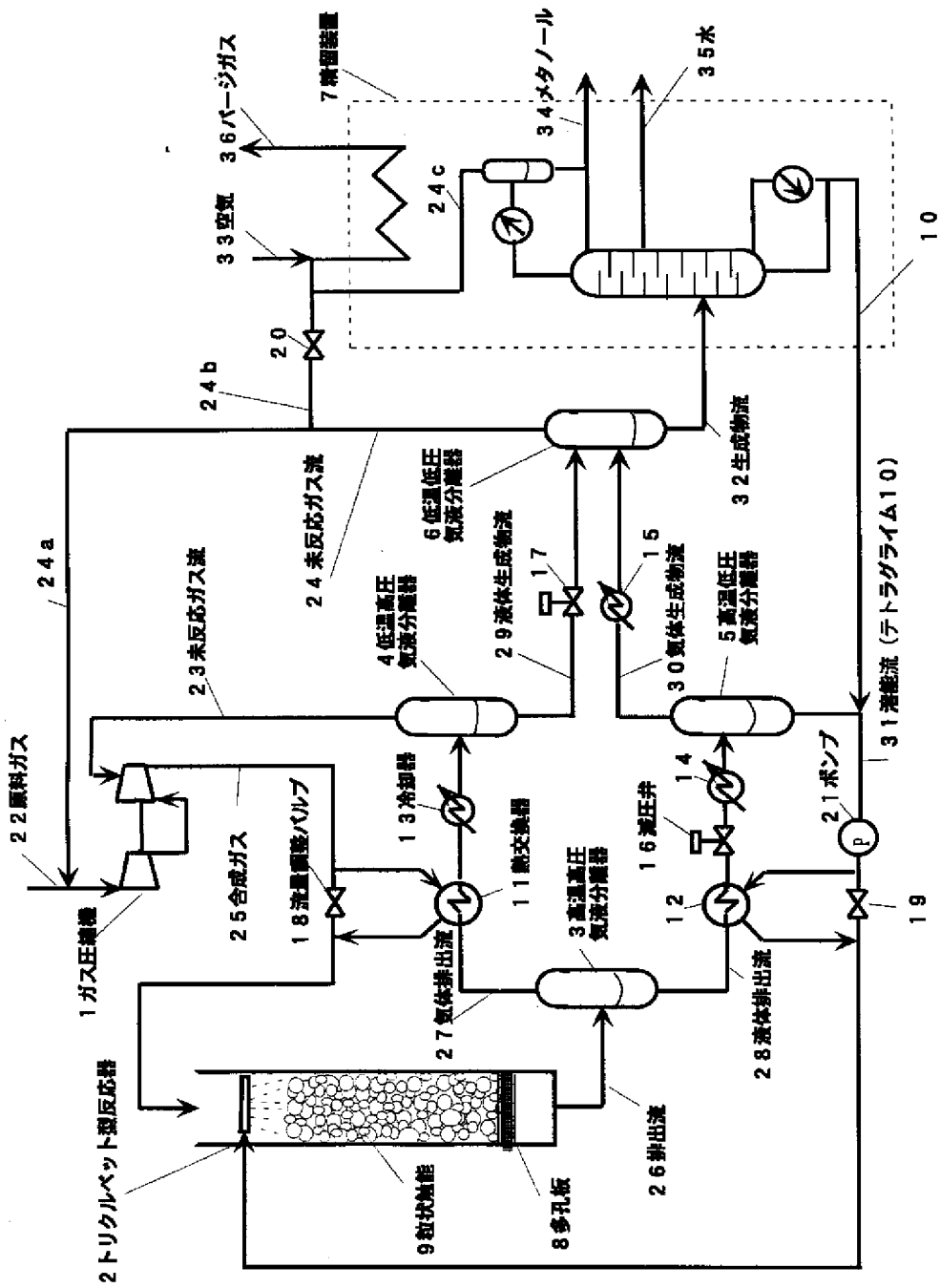
【図7】気相合成法を用いた従来のメタノール合成方法の一例を示す全体概略図

【図8】液相合成法を用いた従来のメタノール合成方法の一例を示す全体概略図

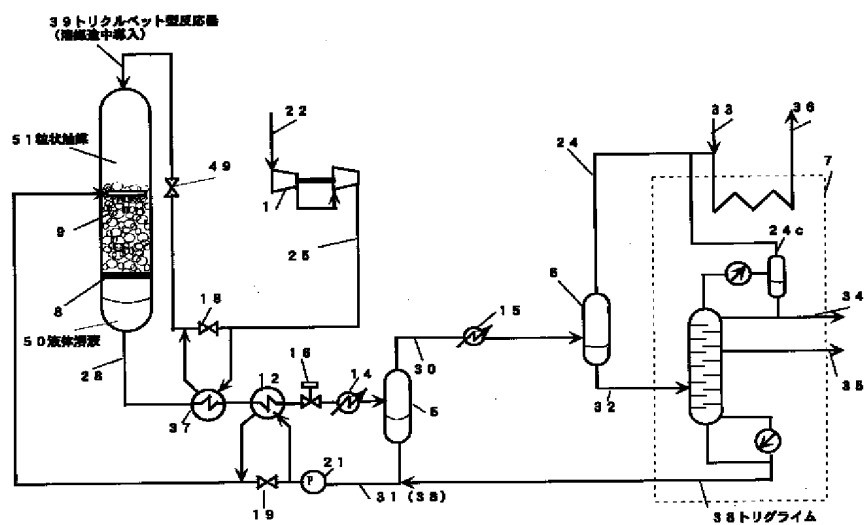
【符号の説明】

- 1…ガス圧縮機
- 2…トリクルベット型反応器
- 3…高温高压気液分離器
- 4…低温高压気液分離器
- 5…高温低压気液分離器
- 6…低温低压気液分離器
- 7…精留装置
- 8…多孔板
- 9, 51…粒状触媒
- 10…テトラグライム
- 11, 12, 37, 203…熱交換器
- 13, 14, 15, 47, 224…冷却器
- 16, 17…減圧弁
- 18, 19, 20, 49…流量調整バルブ
- 21, 48, 78, 81, 226…ポンプ
- 22…原料ガス
- 23, 24, 24a, 24b, 24c…未反応ガス流
- 25…合成ガス
- 26…排出流
- 27…気体排出流
- 28…液体排出流
- 29…液体生成物流
- 30…気体生成物流
- 31…溶媒流
- 32…生成物流
- 33…空気
- 34…メタノール
- 35…水
- 36…バージガス

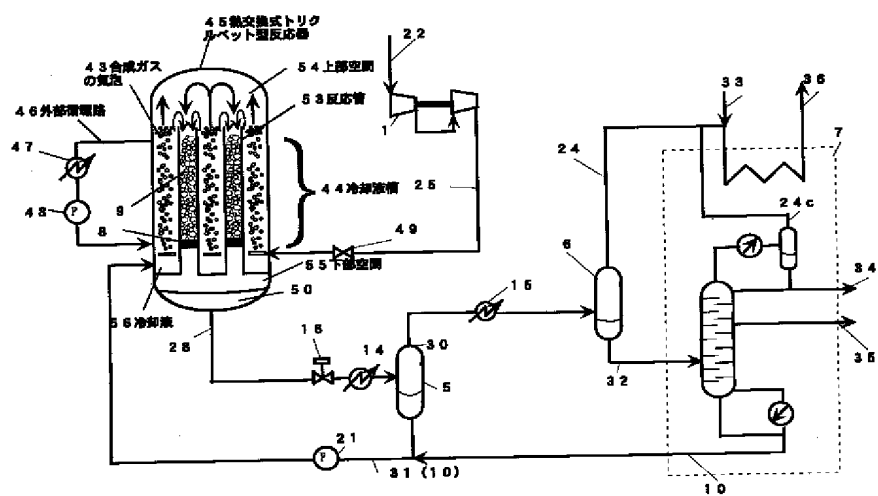
【図1】



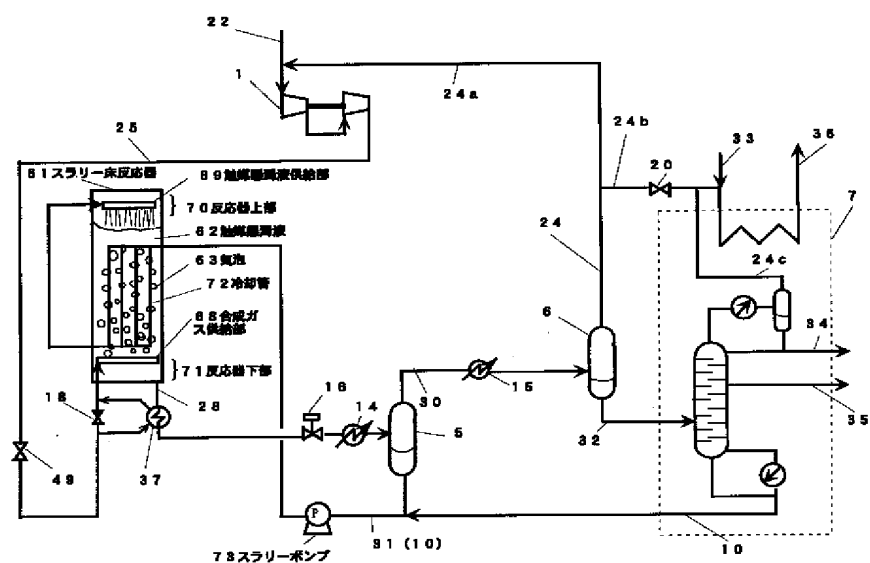
【図2】



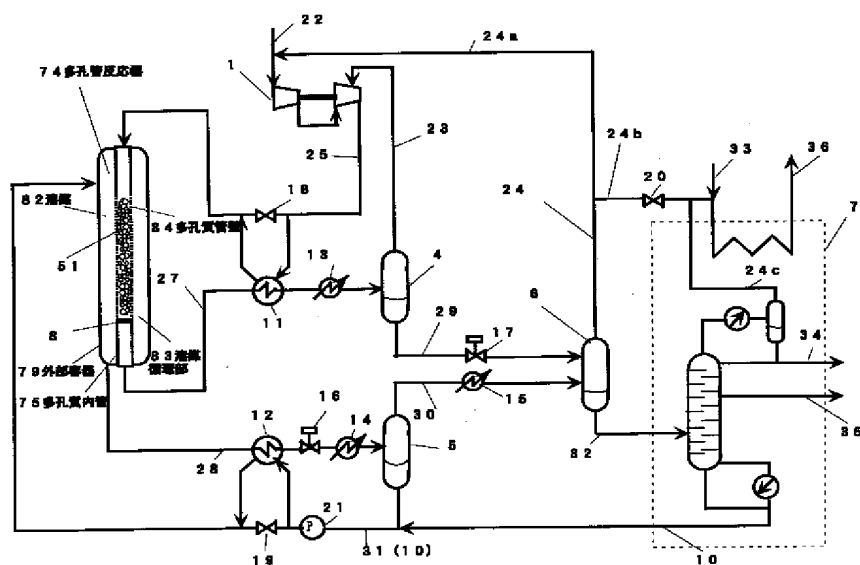
【図3】



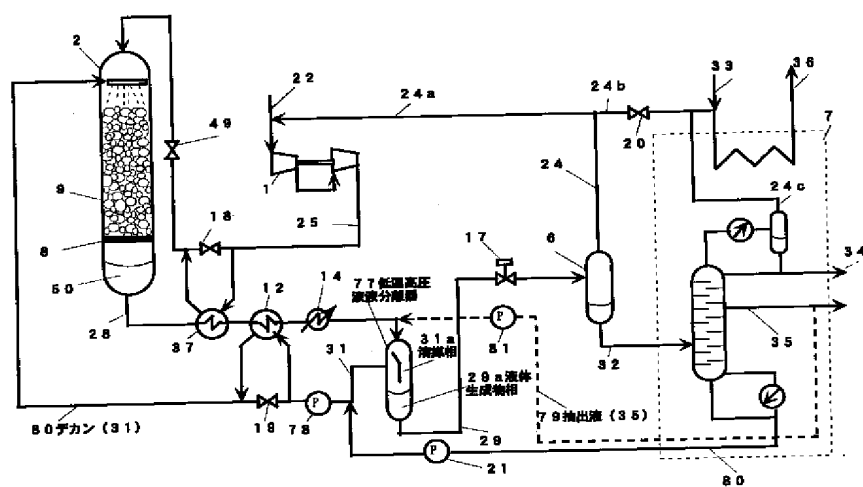
【図4】



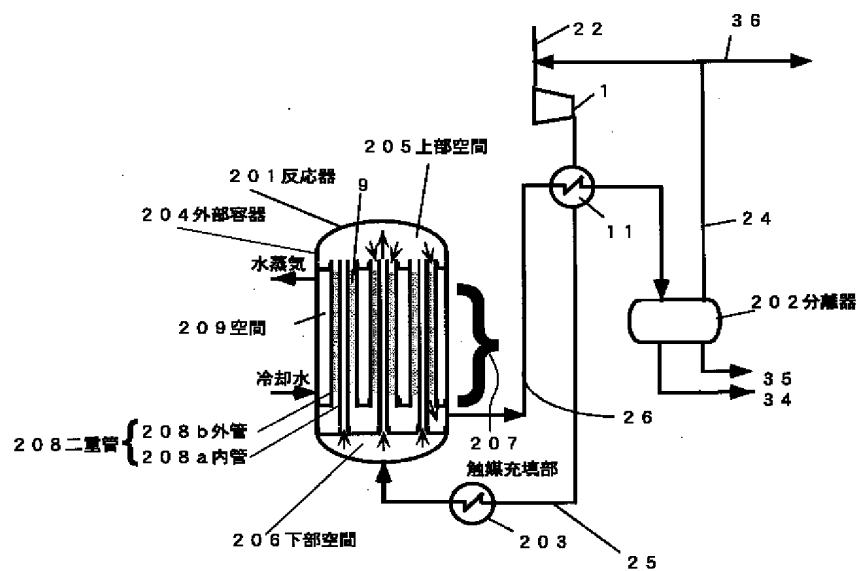
【図5】



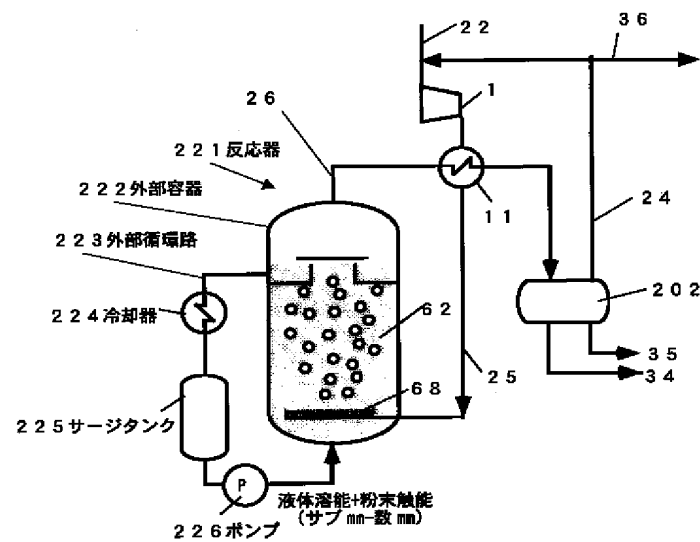
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C 0 7 C 43/04

識別記号

F I
C 0 7 C 43/04

テーマコード(参考)
D

(72)発明者 村田 圭治
神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株
式会社東芝浜川崎工場内

(72)発明者 小野田 裕子
神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株
式会社東芝浜川崎工場内

Fターム(参考) 4H006 AA04 AC41 AC43 BB11 BB15
BB16 BB25 BD20 BD80 BD81
BD84 BE20 BE40 BE41 FE11
GP01

PAT-NO: JP02001187753A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001187753 A
TITLE: PLANT FOR SYNTHESIZING
OXYGEN-CONTAINING
HYDROCARBON
PUBN-DATE: July 10, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IDE, KENJI	N/A
YAMASHITA, KEIJIRO	N/A
MURATA, KEIJI	N/A
ONODA, HIROKO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOSHIBA CORP	N/A

APPL-NO: JP11375173
APPL-DATE: December 28, 1999

INT-CL (IPC): C07C027/00 , C07B061/00 ,
C07C029/152 , C07C029/76 ,
C07C031/04 , C07C043/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plant for synthesizing oxygen-containing hydrocarbon capable

of easily removing a heat of reaction, excellent in diffusivity of a raw material gas, capable of achieving high purpose yield and space time yield, capable of effectively suppressing the deterioration of the catalyst, and capable of efficiently separating the oxygen-containing hydrocarbon from a solvent.

SOLUTION: This plant for synthesizing oxygen-containing hydrocarbon has a gas compressor 1, a trickle bed-type reactor 2, a high-temperature and high-pressure gas-liquid separator 4, a high-temperature and low-pressure gas-liquid separator 5, a low-temperature and low-pressure gas-liquid separator 6, and rectifier 7, and heat-exchangers 11 and 12, coolers 13 to 15, pressure-reducing valves 16 and 17, flow-controlling valves 18 to 29 and a pump 21 are installed in piping for connecting each of the equipment. A perforated plate 8 is installed in the lower outlet of the trickle bed-type reactor 2, and a granular catalyst is housed in the upper part thereof. The perforated plate 8 has many holes smaller than the particle diameter of the granular catalyst 9. Tetraglyme 10 is used as a reaction solvent, and the feeding part thereof has a shower structure.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO